

THESES

présentées à l'Université I de NANCY
pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Michel BOUCHY

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIERE THESE

ETUDE DE PROCESSUS PRIMAIRES
PHOTOPHYSIQUES ET PHOTOCIMIQUES
DU BIACETYLE ET DU SYSTEME BIACETYLE-OXYGENE

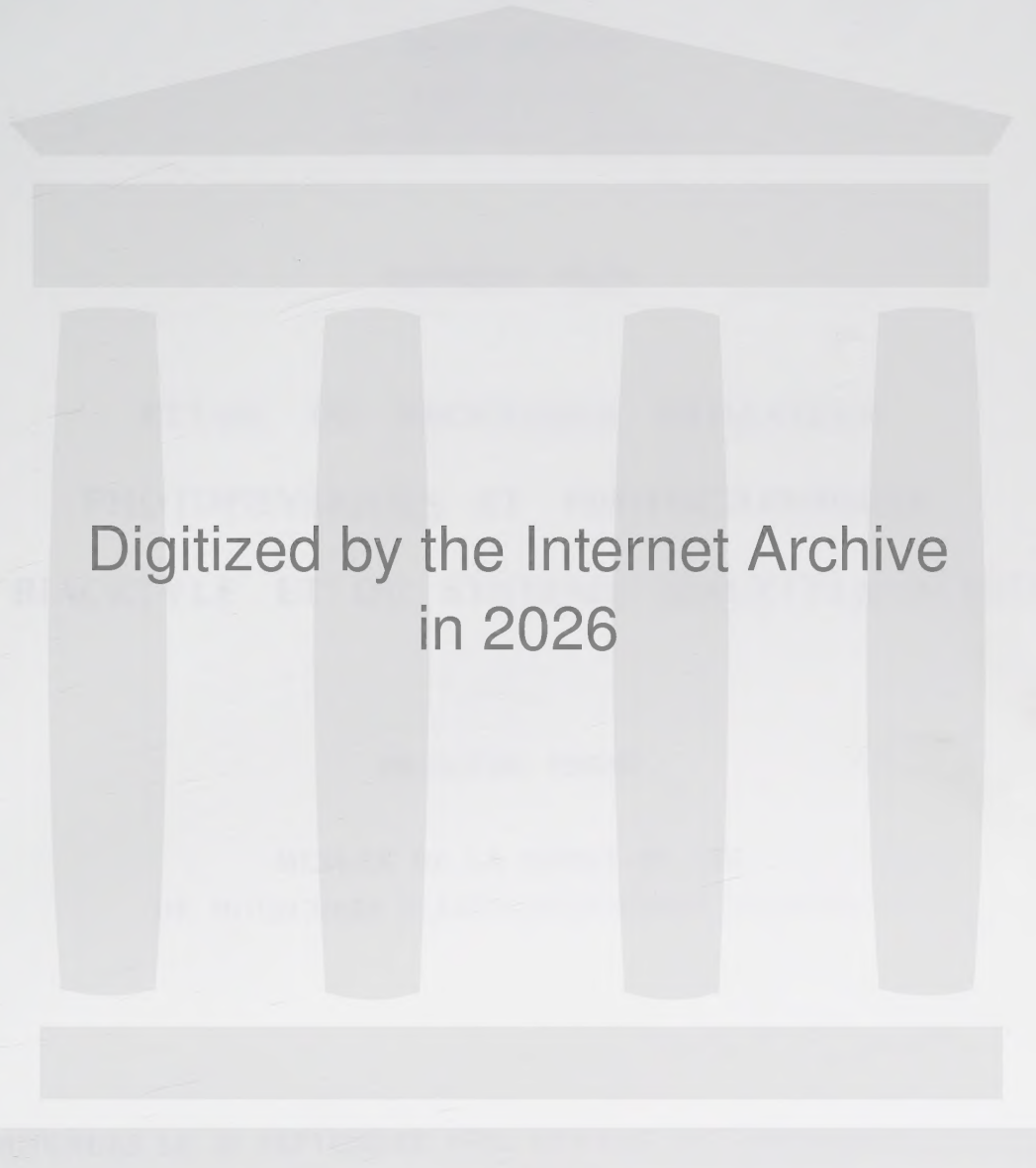
DEUXIEME THESE

MESURE DE LA DUREE DE VIE
DE MOLECULES ELECTRONIQUEMENT EXCITEES

SOUTENUES LE 27 SEPTEMBRE 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	M. NICLAUSE	Président
	P. HORN	
	B. POUYET	Examineurs
	J. LEMAIRE	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0006

THESES

présentées à l'Université I de NANCY
pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Michel BOUCHY

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIERE THESE

ETUDE DE PROCESSUS PRIMAIRES
PHOTOPHYSIQUES ET PHOTOCIMIQUES
DU BIACETYLE ET DU SYSTEME BIACETYLE-OXYGENE

DEUXIEME THESE

MESURE DE LA DUREE DE VIE
DE MOLECULES ELECTRONIQUEMENT EXCITEES

SOUTENUES LE 27 SEPTEMBRE 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	M. NICLAUSE	Président
	P. HORN	
	B. POUYET	Examineurs
	J. LEMAIRE	

A mon Maître,

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à l'Université I de Nancy

et à l'E. N. S. I. C.

Hommage de respectueuse gratitude

A mes Parents

En témoignage d'affection

A mes Amis

AVANT-PROPOS

Le Professeur M. NICLAUSE m'a accueilli en 1968 au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy, où ce travail a été réalisé sous sa bienveillante direction et je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il a bien voulu m'accorder au cours de mon travail de recherche.

Le Professeur LEMAIRE, alors Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Nancy a induit au Laboratoire une nouvelle voie de recherche sur les processus primaires photochimiques et photophysiques, activité que le Professeur M. NICLAUSE n'a cessé depuis d'encourager, stimulant l'effort du groupe de photochimistes du Laboratoire dont j'ai la joie d'être l'un des membres.

Je suis heureux de pouvoir remercier le Professeur P. HORN qui fut, avec le Professeur M. NICLAUSE, de mes Maîtres à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Ecole où j'ai bénéficié d'un enseignement riche et divers qui m'a toujours été précieux.

Le Professeur B. POUYET m'a généreusement accueilli en 1970 dans son laboratoire pour un stage qui m'a permis d'aborder la technique de spectrofluorimétrie et je tiens à le remercier vivement de ce séjour profitable et de l'accueil sympathique que j'ai reçu dans son Laboratoire.

Le Professeur J. LEMAIRE a guidé mes premiers pas dans la recherche et je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir ouvert cette voie et de m'avoir ensuite encouragé en me recevant dans son Laboratoire en 1970 pour y compléter mon travail sur le biacétyl et y bénéficier de ses conseils éclairés.

Que soient remerciés ici mes camarades du Laboratoire et des Laboratoires associés, ainsi que du Laboratoire de Chimie Théorique pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer et pour leur participation à des discussions fructueuses, sources d'idées nouvelles.

Mais ma gratitude va tout particulièrement à mon ami J. C. ANDRE, Chargé de Recherche au C. N. R. S., qui, non seulement a su être un aîné compétent, mais aussi m'a accordé les encouragements si nécessaires dans les aléas de la recherche et dont la présence a été irremplaçable.

Toute activité de recherche n'aurait pu être entreprise sans l'aide technique compétente et intelligente dont j'ai bénéficié au Laboratoire de la part de Messieurs M. DZIERZYNSKI, Ingénieur, S. JOLY, Electronicien, Madame N. GROOS, Technicienne et Monsieur P. POMMIER, Mécanicien.

Je ne saurais oublier Monsieur G. DELAVEAU, Souffleur de verre à l'E. N. S. I. C. dont la compétence n'a d'égale que l'inaltérable amabilité, ainsi que les Services Technique et de Calcul de l'E. N. S. I. C. dont j'ai pu bénéficier au cours de mon travail.

Que soient aussi remerciées Mesdames A. WALLERICH et D. HAGNIER pour leur participation active et dévouée à la réalisation de ce mémoire.

PREMIERE THESE

-:-:-:-

ETUDE DE PROCESSUS PRIMAIRES PHOTOPHYSIQUES

ET PHOTOCIMIQUES DU BIACETYLE

ET DU SYSTEME BIACETYLE-OXYGENE

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION.</u>	1
 <u>PARTIE I : TRANSITION ENTRE LES ETATS EXCITES</u> <u>SINGULETS DU BIACETYLE.</u>	 9
INTRODUCTION.	11
1 - ETUDE DES PROCESSUS D'EMISSION.	12
11 - Dispositif expérimental.	12
12 - Excitation du biacétyle dans son premier état excité S_1 .	12
121 - Emission de fluorescence.	12
122 - Emission de phosphorescence.	14
13 - Excitation du biacétyle dans son second état excité S_2 .	15
2 - ETUDE QUANTITATIVE DE LA TRANSITION ENTRE S_2 ET S_1 .	18
21 - Introduction.	18
22 - Principe de la mesure.	18
23 - Rendement de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$ du biacétyle en solution dans l'heptane.	19
3 - NATURE DE LA TRANSITION ENTRE S_2 ET S_1 .	21
31 - Comparaison avec les résultats obtenus en phase gazeuse.	21
32 - Rôle du solvant.	21
321 - Nature du solvant.	21
322 - Effet de concentration.	22
323 - Effet "cage".	24
3231 - Essai de réaction chimiluminescente.	24
3232 - Analyse théorique de la recombinaison radicalaire - Diagramme de corrélation.	25

	Page
3233 - Comparaison avec la phase gazeuse.	29
324 - Désactivation vibrationnelle - Conclusion	31
4 - CAS DE L'EAU ET DU METHANOL.	37
41 - Emission de fluorescence de l'hydrate et de l'hémiacétal.	37
42 - Perturbation des spectres d'excitation.	40
5 - APPLICATION A LA METHODE D'ISHIKAWA ET NOYES.	44
<u>CONCLUSION.</u>	46
NOMENCLATURE.	47
<u>PARTIE II : DEUXIEME ETAT TRIPLET DU BIACETYLE.</u>	49
INTRODUCTION.	51
1 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.	52
11 - Préparation des solutions.	52
12 - Irradiations.	53
13 - Dosage de l'énol.	54
14 - Formation d'énol au cours du temps.	57
2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION DU PHENOMENE.	58
21 - Influence du solvant.	58
22 - Inhibition de l'énolisation par des désactivants - Nature de l'état excité précurseur de l'énol.	60
221 - Inhibition de la photoénolisation.	60
222 - Discussion de l'énergie de T_2 .	63
223 - Nature de l'état T_2 .	65
224 - Durée de vie de T_2 .	66
23 - Population de l'état triplet T_2 à partir de S_1 - Transition $S_1 \longrightarrow T_2$.	67
231 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée.	67
232 - Energie d'activation - Transition $S_1 \longrightarrow T_2$.	68
233 - Inhibition par l'alcool isopropylique et par l'éther diéthylique.	70

	Page
24 - Excitation du biacétylène dans son second état singulet S_2 .	71
241 - Photolyse de l'hydrate.	71
242 - Population de T_2 par irradiation à 313 et 254 nm.	72
25 - Extinction de la phosphorescence.	74
<u>CONCLUSION.</u>	76
<u>PARTIE III : INTERACTION ENTRE ETATS EXCITES DU BIACETYLE ET OXYGENE.</u>	77
<u>PARTIE III A - ETUDE CINETIQUE DE LA DESACTIVATION DES ETATS EXCITES DU BIACETYLE PAR L'OXYGENE.</u>	81
1 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONSTANTES DE VITESSE DES PROCESSUS DE DESACTIVATION DES ETATS EXCITES DU BIACETYLE PAR L'OXYGENE.	83
11 - Désactivation de l'état singulet S_1 .	83
111 - Durée de vie de l'état singulet S_1 .	83
112 - Droite de STERN-VOLMER.	84
113 - Méthodes expérimentales.	84
114 - Résultats expérimentaux.	85
12 - Désactivation par l'oxygène de l'état triplet T_1 .	87
121 - Détermination de la durée de vie de l'état triplet T_1 .	87
122 - Droite de STERN-VOLMER.	88
123 - Résultats expérimentaux.	88
13 - Désactivation de l'état S_2 .	89
14 - Désactivation de l'état T_2 .	91
2 - ANALYSE CINETIQUE DES PROCESSUS DE DESACTIVATION.	92

	Page
21 - Désactivation de l'état singulet S_1 .	92
211 - Elimination du processus (7b).	92
212 - Analyse d'un processus "par choc", limité par la diffusion.	93
2121 - Calcul de la constante de vitesse maximale k_d d'un processus de désactivation limité par la diffusion.	93
2122 - Analyse des résultats expérimentaux.	95
22 - Désactivation de l'état triplet T_1 .	100
3 - NATURE DES PROCESSUS DE DESACTIVATION.	102
31 - Photo-oxydation du biacétyl.	102
32 - Influence de la concentration en oxygène.	102
33 - Inhibition par l'anthracène.	104
34 - Influence de la viscosité.	107
<u>CONCLUSION.</u>	112
<u>PARTIE III B - MECANISME DE PHOTO-OXYDATION</u> <u> DU BIACETYLE.</u>	113
INTRODUCTION.	115
1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BASE.	116
11 - Appareillage.	116
12 - Détection et dosage des produits de photo- oxydation.	116
121 - Acide acétique.	116
122 - Anhydride acétique et peroxyde de biacétyl.	117
123 - Anhydride carbonique, méthane, éthane.	119
124 - Autres produits.	121
13 - Résultats expérimentaux de base.	122
131 - Ordre de grandeur des rendements quantiques.	122
132 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .	123
133 - Influence de la concentration en biacétyl.	124

	Page
134 - Influence de la température.	124
2 - ESPECES REACTIVES PRIMAIRES.	127
21 - Oxygène singulet.	127
211 - Processus de formation de l'oxygène singulet.	127
212 - Réactivité de l'oxygène singulet.	128
213 - Essai de sensibilisation.	128
22 - Processus chimique de désactivation du biacétyle excité.	130
23 - Espèces radicalaires primaires.	131
231 - Décomposition du biradical $\text{BO}_2\cdot$	131
232 - Oxydation des radicaux acétyles.	132
233 - Stabilité du radical peroxyacétyle $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$	133
3 - MECANISME DE PHOTO-OXYDATION.	135
31 - Formation de peroxyde de biacétyle.	135
32 - Formation d'anhydride carbonique.	138
321 - Processus de formation d'anhydride carbonique.	138
322 - Influence de la concentration en biacétyle.	139
323 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .	141
33 - Formation d'acide acétique.	142
331 - Processus de formation d'acide acétique.	142
332 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .	146
333 - Influence de la concentration en biacétyle.	146
34 - Formation d'anhydride acétique.	147
341 - Processus de formation d'anhydride acétique.	147
342 - Evolution thermique.	148
343 - Influence de la concentration en biacétyle.	149
344 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .	149

	Page
35 - Influence de la température.	150
351 - Correction des valeurs expérimentales.	150
352 - Analyse de l'énergie d'activation de la photo-oxydation.	151
36 - Rendement quantique global de désactivation chimique.	152
37 - Conclusion.	153
4 - INHIBITION DE LA PHOTO-OXYDATION DU BIACE- TYLE - TECHNIQUE D'AMORÇAGE.	155
41 - Introduction.	155
42 - Inhibition par les alcools.	156
43 - Inhibition par le cumène.	157
44 - Conclusion.	158
TABLEAU DES PROCESSUS (PARTIE III B).	161
<u>RESUME ET CONCLUSIONS.</u>	163
1 - TRANSITION ENTRE LES ETATS EXCITES SINGULETS DU BIACETYLE.	165
11 - Cas des solvants inertes.	166
12 - Cas de l'eau et du méthanol.	167
2 - SECOND ETAT TRIPLET DU BIACETYLE.	168
3 - INTERACTION ENTRE ETATS EXCITES DU BIACETYLE ET OXYGENE.	169
31 - Etude cinétique de la désactivation des états excités du biacétyl par l'oxygène.	169
32 - Mécanisme de la photo-oxydation du biacétyl en solvant inerte.	170
<u>ANNEXES.</u>	177
<u>ANNEXE I : SPECTROFLUORIMETRE : DESCRIPTION</u> DE L'APPAREIL.	179
<u>ANNEXE II : SPECTROFLUORIMETRE : EFFICACITE</u> DE LA CELLULE.	185

	Page
<u>ANNEXE III</u> : FORMATION D'ACETYLACETONE DANS LA PHOTOLYSE DE L'ACETONE EN PHASE AQUEUSE.	193
<u>ANNEXE IV</u> : MESURE DE DUREE DE VIE PAR ECLAIR.	203
<u>ANNEXE V</u> : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE PHOTO-OXYDATION.	207
<u>ANNEXE VI</u> : EFFET D'ANISOTROPIE DE L'IRRA- DIATION - ETUDE D'UN CAS THEORIQUE.	215
<u>ANNEXE VII</u> : PHOTO-OXYDATION DU BIACETYLE - ETUDE ENERGETIQUE SEMI-QUANTI- TATIVE.	221
<u>ANNEXE VIII</u> : ACTION DES PERACIDES SUR LE BIACETYLE.	225
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	229
<u>FIGURES.</u>	

INTRODUCTION

-:-:-:-:-

On appelle processus photophysiques ou photochimiques primaires l'ensemble des processus intervenant après l'absorption d'un photon par une molécule et conduisant soit à la disparition de la molécule, soit au retour de la molécule dans son état initial.

L'étude des processus primaires a été essentiellement menée sur des produits aromatiques et cétoniques. Le biacétyle, $\text{CH}_3\text{CO-COCH}_3$, possède certaines particularités qui lui ont valu l'attention soutenue des photochimistes :

- d'une part, il présente dans le domaine usuel d'excitation deux bandes d'absorption correspondant à deux états excités d'énergies relativement basses (inférieures à 90 kcal/mole),
- d'autre part, il présente une émission de phosphorescence importante à température ambiante, en phase gazeuse comme en phase liquide, et a été fréquemment utilisé comme étalon dans les mesures de spectrofluorimétrie et comme accepteur dans les études de transfert d'énergie.

Cependant, l'étude des processus primaires photochimiques et photophysiques du biacétyle a été essentiellement menée en phase gazeuse (nous rapportons dans cette introduction une revue bibliographique des différents travaux déjà effectués sur le biacétyle). Notre travail porte, en partie, sur l'étude, en phase liquide, de divers processus primaires.

Les caractéristiques photochimiques du biacétyle font de ce produit un bon initiateur de réactions d'oxydation en chaînes. Cette technique d'amorçage a été mise au point au laboratoire par ANDRE avec l'heptanal. Nous nous sommes donc attachés à l'étude du comportement du biacétyle en présence d'oxygène, afin de préciser la nature du processus d'amorçage.

Notre mémoire comportera trois parties :

- une première partie consacrée à l'étude des transitions entre les états excités singulets du biacétylène,
- dans une seconde partie, nous mettons en évidence l'existence d'un second état triplet du biacétylène et nous déterminons les processus de population de cet état,
- dans une troisième partie, nous étudions la réactivité de l'oxygène vis-à-vis des états excités du biacétylène et nous décrivons les lignes essentielles du mécanisme de photo-oxydation de ce produit.

REVUE DES ETUDES SUR LES PROCESSUS PRIMAIRES
PHOTOPHYSIQUES ET PHOTOCIMIQUES DU BIACETYLE

1 - ETATS EXCITES DU BIACETYLE.

11 - Etats singulets.

Le biacétyle présente deux bandes d'absorption électronique :

- a) dans la région 400-450 nm, conduisant à la promotion de la molécule de l'état fondamental dans un état électronique excité singulet noté S_1 ,
- b) dans la région 250-300 nm, conduisant à la promotion de la molécule dans un état électronique singulet d'énergie supérieure noté S_2 .

Ces deux absorptions correspondent à des transitions électroniques peu efficaces ; en effet, les coefficients d'extinction molaire maximaux sont :

$\epsilon_1 = 24 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 422 nm pour la transition $S_0 \longrightarrow S_1$ dans le cyclohexane,

$\epsilon_2 = 17,5 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 273 nm pour la transition $S_0 \longrightarrow S_2$ dans le cyclohexane.

Dans l'interprétation de DRENT et KOMMANDEUR (¹), ces deux états excités S_1 et S_2 sont de nature $n\pi^*$.

Nous avons représenté sur la figure 1, d'après ces auteurs :

- a) les orbitales moléculaires de plus haute énergie constituées de deux orbitales n et de quatre orbitales π ,
- b) les deux représentations possibles en énergie de ces orbitales,
- c) les états électroniques correspondants du biacétyle.

Il n'est pas possible actuellement de conclure à l'une des deux représentations A ou B. Toutefois, les transitions correspondant à l'absorption sont, par nature de symétrie, $n^+ \pi_3$ et $n^- \pi_4$, soit $^1A_g \rightarrow ^1A_u^I$ et $^1A_g \rightarrow ^1A_u^{II}$.

L'énergie de ces états excités a été estimée, dans les solvants inertes, à environ 90 kcal/mole pour S_2 et 65 kcal/mole pour S_1 ⁽²⁾ ⁽³⁾.

12 - Etats triplets.

Un état triplet du biacétyle est particulièrement bien connu. Cet état triplet T_1 donne lieu à une émission de phosphorescence. L'énergie de cet état est estimée à 57 kcal/mole ⁽²⁾ ⁽³⁾ dans les solvants inertes. Cette énergie, inférieure à celle de l'état S_1 , identifie T_1 comme l'état $^3A_u^I$.

La mise en évidence d'un second état triplet et la détermination de son énergie seront discutées dans la seconde partie de ce mémoire.

2 - PROCESSUS PRIMAIRES PHOTOPHYSIQUES ET PHOTOCHIMIQUES.

Nous avons représenté l'ensemble de ces processus sous la forme d'un diagramme de JABLONSKI (cf. figure 2).

Le tableau I rassemble l'ensemble des données bibliographiques relatives au biacétyle.

21 - Excitation dans le second état excité singulet S_2 .

Cet état électronique possède une haute énergie, environ 90 kcal/mole, et l'excitation peut conduire à la rupture de la liaison C-C située entre les groupes carbonyles, liaison dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de 70 kcal/mole ⁽⁴⁾, conduisant à la formation de deux radicaux acétyles :



La photolyse du biacétyle a été essentiellement étudiée en phase

gazeuse ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾, le rendement quantique de décomposition dépend de la longueur d'onde d'excitation et de la pression, il est de l'ordre de 0,40 à courte longueur d'onde ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Les processus non radiatifs issus de l'état S_2 sont mal connus. En phase gazeuse HEICKLEN ⁽⁶⁾ propose une transition non radiative de S_2 vers S_1 avec un rendement quantique inférieur à 0,15.

22 - Excitation dans le premier état singulet S_1 .

Les processus issus de l'état S_1 sont beaucoup mieux connus, ce sont :

- une émission de fluorescence,
- une désactivation non radiative ou des processus chimiques,
- une transition inter-systèmes conduisant à la population de l'état triplet T_1 .

Les processus chimiques de décomposition sont peu importants, car ils nécessitent une énergie supérieure à celle de la molécule excitée électroniquement, voisine de 65 kcal/mole ; ils ont lieu à partir d'états vibrationnellement excités de S_1 ⁽⁶⁾.

Le rendement quantique d'émission de fluorescence Φ_F est très faible, environ 0,002. On trouvera rassemblées sur le tableau I les valeurs de Φ_F mesurées dans diverses conditions expérimentales.

Le processus prépondérant issu de S_1 est la transition inter-systèmes $S_1 \rightarrow T_1$. La constante de vitesse de ce processus est très élevée, environ 10^8 s^{-1} ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾, il en résulte que le rendement quantique de population Φ_T de l'état triplet T_1 , par excitation du biacétylène dans l'état singulet S_1 , est très élevé, de l'ordre de l'unité, et que la durée de vie τ_S de S_1 est de l'ordre de 10^{-8} s (voir tableau I).

23 - Processus issus du premier état triplet T_1 .

Deux processus essentiels ont lieu à partir de l'état T_1 :

- une émission de phosphorescence,
- une transition non radiative vers l'état fondamental.

D'une façon générale, la transition non radiative est plus efficace que l'émission de phosphorescence. Le tableau I rassemble les valeurs du rendement quantique d'émission Φ_P dans diverses conditions. On constate que Φ_P varie entre 0,02 dans l'eau et 0,23 à basse température dans l'E. P. A. .

L'état triplet T_1 a une durée de vie τ_T relativement grande, variant entre 10^{-4} et 10^{-3} s comme l'indique le tableau I. Il en résulte qu'il est possible d'obtenir une concentration stationnaire en état triplet assez importante avec une source d'intensité moyenne. On peut alors observer un processus d'annihilation triplet-triplet



YANG et coll. ⁽¹⁰⁾ ont attribué à un tel processus la diminution du rendement quantique d'émission de phosphorescence sensibilisée quand augmente l'intensité lumineuse absorbée ; de même, le biacétyl excité à 436 nm, dans son premier état singulet S_1 , en phase gazeuse, donne lieu à un processus de décomposition très faible attribué à ce processus d'annihilation triplet-triplet ⁽¹¹⁾.

conditions expérimentales	$\lambda_{S\ ns}$	$10^3 \Phi_F$	$\lambda_{T\ ms}$	Φ_P	Φ_T	références
77°K - E.P.A.		5	2,25 3,4	0,23		14 13 12 15
solutions diluées température ambiante solvant: benzène		1,0 2,3 2,7		0,077 0,05 0,08		14 15 13
	10					16
	12					8
	12,3					17
			1 ~0,5			18 15
					0,98	19
solv.: hexane		1,4 1,0		0,043		20 14
					0,97	17
solv.: heptane		2,9 1,0		0,05		13 14
solv.: cyclo- hexane		1,0				14
solv.: eau		1,1	0,2 ~0,1	0,02	1,00 ± 0,03 0,86 ± 0,07	13 bis 13 13 bis
phase gazeuse	21 10,6 23	2,5	1,5			21 17 22
		1,9				20
			1,65 1,4			23 24
température ambiante			1,7 1,8			25 26
				0,145 0,150		27 20
					0,99	28

TABLEAU I

Revue des études sur les processus primaires
photophysiques du biacétyle

PARTIE I

TRANSITION ENTRE LES ETATS EXCITES
SINGULETS DU BIACETYLE

-:-:-:-

INTRODUCTION.

Les états excités électroniques supérieurs ont généralement une très courte durée de vie (10^{-11} à 10^{-13} s ⁽²⁹⁾). L'absence de processus d'émission a conduit KASHA à formuler une règle empirique concernant la nature des états émissifs ⁽²⁹⁾ : "l'état émissif d'une multiplicité donnée est l'état excité d'énergie la plus basse possédant cette multiplicité". Une exception est faite pour l'azulène et ses dérivés trialkylés ⁽³⁰⁾.

On considère généralement que des transitions non radiatives très efficaces interviennent entre les états excités supérieurs et le premier état excité. De telles transitions peuvent également intervenir entre un état excité supérieur et l'état fondamental ; elles ne conduisent alors pas à la population du premier état excité. Selon l'importance relative de ces transitions, on observe un rendement quantique plus ou moins important de population du premier état excité lorsque l'excitation conduit à un état excité supérieur.

Le biacétylène présente deux bandes d'absorption dans le domaine habituel d'irradiation, correspondant à la promotion de la molécule, soit dans un premier état excité singulet S_1 , soit dans un second état excité singulet S_2 . Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier quantitativement la conversion interne entre les états excités S_2 et S_1 ainsi que la nature de cette transition.

1 - ETUDE DES PROCESSUS D'EMISSION.

On définit la fluorescence comme la transition radiative d'un état excité vers un état d'énergie inférieure de même multiplicité. Lorsque les deux états ont des multiplicités différentes, l'émission est alors qualifiée de phosphorescence.

Les émissions de fluorescence et de phosphorescence sont des manifestations des états excités directement accessibles à l'observation, à la fois qualitatives et quantitatives.

11 - Dispositif expérimental.

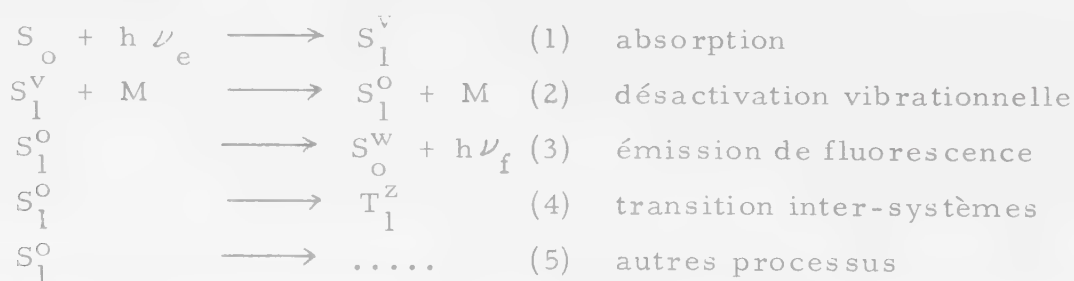
L'étude des processus d'émission a été réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre "FARRAND, Mark I"*. On trouvera en annexe (ANNEXE I) la description de cet appareil destiné à tracer des spectres d'émission ou d'excitation soit la variation de l'intensité lumineuse émise par une cellule d'analyse en fonction de la longueur d'onde d'émission (ou d'analyse) ou de la longueur d'onde d'excitation. Nous rapportons également dans cette annexe les étalonnages relatifs aux divers organes de l'appareil.

12 - Excitation du biacétyl dans son premier état excité S_1 .

Nous considérerons dans les paragraphes qui suivent le cas d'une solution de biacétyl dans le benzène, de concentration $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$.

121 - Emission de fluorescence.

L'excitation d'une molécule de biacétyl dans son premier état excité singulet S_1 conduit aux processus suivants, représentés symboliquement sur la figure 2 :



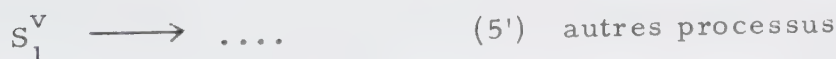
des études préliminaires ont été effectuées sur les spectrofluorimètres "JOBIN & YVON, modèle Béarn" et "LERES" au laboratoire de photochimie dirigé par le Pr POUYET (Lyon) et au laboratoire de photochimie dirigé par le Pr LEMAIRE (Clermont-Ferrand) qui ont eu la générosité de nous accueillir et que nous assurons de notre reconnaissance.

S_1^v , T_1^z , S_0^w représentent des états vibroniques possédant :

- d'une part, une énergie électronique correspondant aux états excités singulet S_1 et triplet T_1 (cette énergie est nulle pour S_0),
- d'autre part, une énergie vibrationnelle, l'état vibrationnel étant symbolisé par les indices v, w, z *. L'indice o est relatif à un état pratiquement dépourvu d'énergie vibrationnelle, en équilibre thermique avec le milieu.

Le processus de désactivation vibrationnelle (2) est en fait un processus global symbolisant un ensemble de processus élémentaires de désactivation, la molécule pouvant ne céder son énergie vibrationnelle qu'à la suite d'un certain nombre de chocs avec des molécules quelconques M (essentiellement le solvant).

En plus des désactivations par choc, les états vibrationnels excités S_1^v sont susceptibles de donner lieu à des processus analogues à ceux issus de S_1^o :



Cependant, le processus de désactivation vibrationnelle (2) est suffisamment efficace en phase liquide pour que les processus du type (3'), (4') et (5') puissent être considérés comme négligeables.

Remarque : le processus (3) est lui aussi un processus global symbolisant un ensemble de transitions radiatives, d'efficacités variables, entre l'état excité électronique S_1^o et les états vibrationnellement excités de S_0 , l'ensemble de ces transitions constitue le spectre d'émission de fluorescence repré-

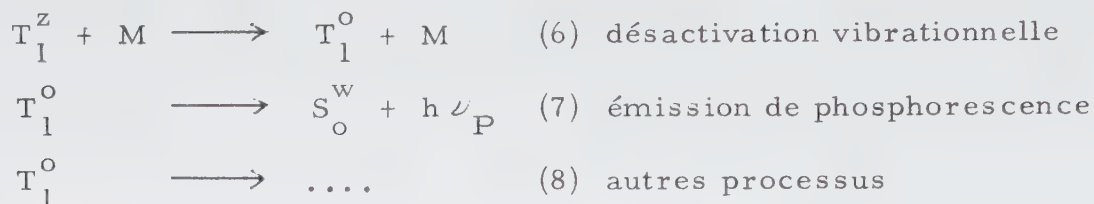
* pour une molécule diatomique ces indices sont les numéros d'ordre des états vibrationnels. Pour une molécule polyatomique il existe un nombre élevé de modes de vibration (30 pour le biacétylène). Les indices sont donc utilisés ici pour représenter qualitativement l'importance de l'énergie vibrationnelle de la molécule.

senté sur la figure 3 (spectre non corrigé)*.

122 - Emission de phosphorescence.

A partir d'une solution parfaitement dégazée **, il est possible d'enregistrer à la fois l'émission de fluorescence et l'émission de phosphorescence comme l'indique la figure 4.

L'état triplet T_1^Z formé dans le processus (4) à partir de l'état singulet donne lieu aux processus suivants :



Comme les processus (2) et (3) envisagés plus haut, les processus de désactivation (6) et d'émission (7) sont des processus globaux.

L'énergie de l'état triplet T_1 est inférieure à celle de l'état singulet S_1 par suite d'un terme de répulsion électronique moins élevé, les électrons impliqués étant plus délocalisés dans l'état triplet que dans l'état singulet.

Les énergies électroniques sont respectivement voisines de 57 et 65 kcal/mole ⁽²⁾ ⁽³⁾ pour l'état triplet et l'état singulet.

Le rendement quantique de phosphorescence est beaucoup plus élevé que celui de fluorescence comme l'indique le tableau I (cf. introduction),

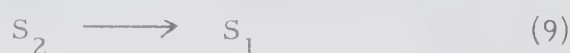
* ce spectre de fluorescence a été obtenu par irradiation d'une solution de biacétylène non dégazée, soit en présence d'une concentration en oxygène de l'ordre de 2.10^{-3} mole.l⁻¹. Dans ces conditions, l'oxygène est pratiquement inactif vis-à-vis de l'état S_1 comme nous le verrons plus loin (l'émission de fluorescence est réduite de 3 % environ). Par contre, l'émission de phosphorescence issue du premier état triplet T_1 est totalement supprimée, T_1 étant désactivé efficacement par l'oxygène. On obtient donc un spectre de "fluorescence pure".

** suite de plusieurs cycles de dégazage comprenant successivement :
 - gel à basse température (-190°C),
 - pompage sous faible pression à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure,
 - réchauffement jusqu'à retour à la phase liquide.

environ 0,05 contre 0,002.

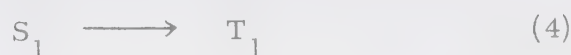
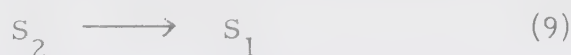
13 - Excitation du biacétyle dans son second état singulet S_2 .

Par excitation du biacétyle dans son second état singulet S_2 , il n'est pas possible de mettre en évidence une émission de fluorescence provenant de cet état. En accord avec la règle de KASHA, c'est l'émission de fluorescence issue de S_1 qui est observée, mettant en évidence l'existence de la transition



L'émission de phosphorescence issue de l'état triplet T_1 apparaît également. En effet, la nature des processus issus de l'état singulet S_1 ne dépend pas du processus de population de cet état, absorption d'un photon par l'état fondamental ou transition à partir de l'état supérieur S_2 (cf. figure 4).

Nous pouvons symboliser le mécanisme de population de l'état triplet par les processus :



Il peut cependant intervenir d'autres processus de population de T_1 que nous avons représentés sur la figure 1' :



l'état T_2 étant un deuxième état triplet * d'énergie supérieure à celle de T_1 .

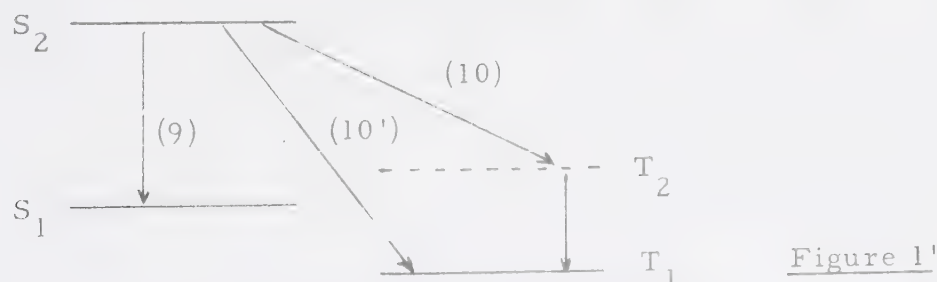


Figure 1'

* ce deuxième état triplet T_2 a été mis en évidence au laboratoire (³¹) et son étude fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

De tels processus n'interviennent pas ou ont une importance négligeable devant celle de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$. En effet, tout autre processus de population de T_1 où la population de S_1 n'est pas une étape intermédiaire conduit à un rendement quantique de phosphorescence plus élevé que celui que l'on peut attendre en considérant l'émission de fluorescence. En effet, soient :

Υ_T , le rendement de la transition inter-systèmes (2),

Υ_P , le rendement de phosphorescence issue de T_1 ,

Υ_F , le rendement de fluorescence issue de S_1 ,

Υ_c , le rendement de la transition (9) de S_2 vers S_1 ,

Υ'_T , le rendement global des transitions (10) et (10') de S_2 vers T_1 , sans l'intermédiaire de S_1 .

Par excitation du biacétylène dans son premier état singulet, on observe :

- une fluorescence de rendement quantique $\bar{\Phi}_F^1 = \Upsilon_F$

- une phosphorescence de rendement quantique $\bar{\Phi}_P^1 = \Upsilon_T \cdot \Upsilon_P$

Par excitation du biacétylène dans son second état singulet, ces rendements deviennent alors :

- pour la fluorescence $\bar{\Phi}_F^2 = \Upsilon_c \cdot \Upsilon_F$

- pour la phosphorescence $\bar{\Phi}_P^2 = \Upsilon_c \cdot \Upsilon_T \cdot \Upsilon_P + \Upsilon'_T \cdot \Upsilon_P$

Si l'on considère le rapport des rendements quantiques de phosphorescence et de fluorescence, il apparaît que :

$$\frac{\bar{\Phi}_P^1}{\bar{\Phi}_F^1} = \Upsilon_T \cdot \frac{\Upsilon_F}{\Upsilon_P}$$

$$\frac{\bar{\Phi}_P^2}{\bar{\Phi}_F^2} = \left(\Upsilon_T + \frac{\Upsilon'_T}{\Upsilon_c} \right) \left(\frac{\Upsilon_F}{\Upsilon_P} \right)$$

$$\text{soit : } \left(\frac{\bar{\Phi}_P^2}{\bar{\Phi}_F^2} \right) \left(\frac{\bar{\Phi}_P^1}{\bar{\Phi}_F^1} \right)^{-1} = 1 + \frac{\Psi_T}{\Psi_T \cdot \Psi_C}$$

On constate expérimentalement que les spectres d'émission résultant de l'excitation dans le premier ou dans le second état singulet du biacétylène sont parfaitement superposables *, ce qui implique que :

$$\left(\frac{\bar{\Phi}_P^2}{\bar{\Phi}_F^2} \right) \left(\frac{\bar{\Phi}_P^1}{\bar{\Phi}_F^1} \right)^{-1} = 1$$

$$\text{soit : } \Psi_T / \Psi_C = 0$$

Les processus (10) et (10') peuvent donc être négligés devant le processus de population (9) ($S_2 \longrightarrow S_1$).

* nous avons tracé également les spectres d'excitation réalisés en choisissant une longueur d'onde d'analyse de 520 nm (phosphorescence) ou 465 nm (fluorescence). On constate que ces spectres sont aussi parfaitement superposables.

2 - ETUDE QUANTITATIVE DE LA TRANSITION ENTRE S_2 ET S_1 .

21 - Introduction.

L'existence d'une transition entre états singulets est donc mise en évidence par la comparaison des spectres d'émission par excitation du biacétylène (en solution dans le benzène) dans l'un ou l'autre de ses états excités singulets S_2 et S_1 .

Le rendement φ_c de cette transition est égal au rapport Φ_F^2 / Φ_F^1 des rendements quantiques de fluorescence par excitation du biacétylène dans le second et le premier état singulet. En effet, on a, suivant la nomenclature définie au paragraphe 13 :

$$\Phi_F^2 = \varphi_c \cdot \varphi_F$$

$$\Phi_F^1 = \varphi_F$$

22 - Principe de la mesure.

Pour une détermination suffisamment précise de φ_c , nous avons tracé le graphe représentant les variations de Φ_F , rendement quantique de fluorescence, en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_e . Ce graphe peut être déduit du spectre d'excitation du biacétylène.

Le spectre d'excitation représente la variation de l'intensité de fluorescence I_F , à une longueur d'onde d'analyse choisie λ_a , en fonction de la longueur d'onde λ_e d'excitation. En pratique, on donne à λ_a la valeur de la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission, ce qui permet de bénéficier d'une précision maximale sur I_F .

De la valeur de la longueur d'onde d'excitation dépendent :

- la densité optique de la solution D, donc l'intensité lumineuse absorbée dans la cellule,
- l'intensité de la lumière excitatrice,
- le rendement quantique d'émission Φ_F à déterminer,
- l'efficacité de la cellule, liée par construction à la densité optique D, que nous symboliserons par E.

On a alors :

$$I_F(\lambda_e, \lambda_a) = (\Phi_F \cdot I_e (1 - 10^{-D}) \cdot E)_{(\lambda_e)} \cdot f(\lambda_a)$$

$I_e (1 - 10^{-D})$ est l'intensité de la lumière absorbée dans la cellule,

$f(\lambda_a)$ est une fonction de la longueur d'onde d'analyse λ_a , dépendant de l'efficacité du monochromateur d'analyse, de la largeur spectrale et du spectre d'émission.

La densité optique D est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre "CARY 15". D varie dans le domaine étudié de 1,5 à 0,03 ; aussi les facteurs correctifs $(1 - 10^{-D})$ et E varient-ils dans de larges proportions.

On trouvera en annexe I la détermination des variations de I_e en fonction de λ_e , le graphe correspondant étant représenté sur la figure 44 (l'unité choisie pour I_e est proportionnelle à un nombre de photons par unité de temps et de surface).

Nous définissons dans l'annexe II l'efficacité E de la cellule et nous rapportons une détermination expérimentale de E en fonction de D, le graphe correspondant étant représenté sur la figure 49.

23 - Rendement de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$ du biacétyle en solution dans l'heptane.

Résultats expérimentaux :

Nous avons représenté sur les figures 5 et 6 :

- le spectre d'excitation $I_F(\lambda_e)$ d'une solution de biacétyle de concentration $5,65 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹ dans l'heptane, correspondant à une longueur d'onde d'analyse de 465 nm (maximum d'émission de fluorescence),
- le spectre d'absorption de cette solution D (λ_e),
- les variations relatives du rendement quantique de fluorescence Φ_F en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_e déduites des spectres précédents.

Le domaine de longueur d'onde est limité

- aux courtes longueurs d'onde, par l'intensité trop faible émise par la lampe à xénon,
- aux grandes longueurs d'onde, par la superposition de raies au spectre continu d'émission de la lampe.

Remarque : dans le domaine allant de 315 à 350 nm, l'absorption du biacétylène est extrêmement faible, le calcul des valeurs de Φ_F nécessite alors des corrections importantes et ces valeurs, manquant de précision, ont été écartées.

La solution de biacétylène n'a pas été dégazée et contient donc, en équilibre avec l'air, de l'oxygène en concentration de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$. Nous pouvons cependant négliger la faible désactivation qui en résulte sur les états S_2 et S_1 , les durées de vie de ces états excités étant très courtes. On trouvera en partie III de ce mémoire une étude quantitative de ce phénomène : la désactivation de l'état S_2 peut être considérée comme nulle et celle de l'état S_1 de l'ordre de 3 %.

Conclusion.

Il apparaît donc que Φ_F est constant dans tout le domaine de longueur d'onde considéré soit le domaine d'excitation du biacétylène dans son premier état singulet S_1 ($\lambda_e > 330 \text{ nm}$) et le domaine d'excitation du biacétylène dans son second état singulet S_2 ($\lambda_e < 330 \text{ nm}$).

Ceci indique que

- d'une part, la désactivation vibrationnelle peut être considérée comme totale, le rendement quantique Φ_F ne dépendant pas de la longueur d'onde d'excitation, c'est-à-dire de l'excès d'énergie vibrationnelle de l'état excité formé par absorption d'un photon,

d'autre part, la transition $S_2 \longrightarrow S_1$ a lieu avec un rendement φ_c égal à l'unité puisque $\Phi_F^2 = \Phi_F^1$.

3 - NATURE DE LA TRANSITION ENTRE S_2 ET S_1 .

31 - Comparaison avec les résultats obtenus en phase gazeuse.

L'étude des processus d'émission obtenus par excitation du biacétylène dans son second état singulet S_2 a déjà été abordée en phase gazeuse par HEICKLEN ⁽⁶⁾ et par ISHIKAWA & NOYES ⁽⁷⁾ qui concluent à une transition très peu efficace entre les états excités S_2 et S_1 .

Nous avons représenté sur la figure 7 l'ensemble des résultats expérimentaux rapportés par ces auteurs sous la forme d'un graphe représentant les variations du rendement quantique global d'émission de fluorescence et de phosphorescence ($\Phi_P + \Phi_F$) en fonction de la longueur d'onde λ_e d'excitation. On observe une décroissance rapide de ($\Phi_P + \Phi_F$) dans la région "frontière" entre l'excitation dans le premier et le second état excité, ce qui implique que le rendement de la transition $S_2 \rightarrow S_1$ est pratiquement nul en phase gazeuse.

La comparaison de ces résultats avec les nôtres rapportés plus haut fait apparaître l'importance du rôle joué par le solvant dans ce phénomène puisque, en phase gazeuse, le rendement φ_c est nul alors que cette même grandeur est voisine de 1, donc maximale, en phase liquide. Nous analyserons dans les paragraphes suivants la nature du rôle joué par le solvant en considérant les différents processus possibles permettant la transition $S_2 \rightarrow S_1$.

32 - Rôle du solvant.

321 - Nature du solvant.

L'étude quantitative de la transition entre S_2 et S_1 dans différents solvants donne les résultats suivants * rassemblés dans le tableau II.

* nous avons rapporté au chapitre 5 de cette première partie les résultats relatifs à l'eau et au méthanol pour lesquels l'interaction chimique entre le biacétylène et le solvant ne permet pas une interprétation directe du spectre d'excitation.

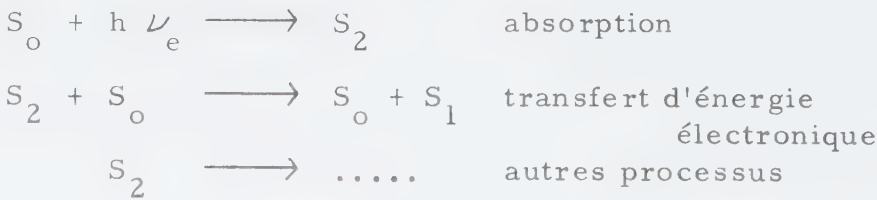
solvant	nature du solvant	φ_c
heptane cyclohexane benzène	inertes	1
acétonitrile	polaire	
chloroforme 3-méthyl, 3-pentanol	susceptibles de donner lieu à des liaisons hydrogènes	

TABLEAU II

Cette série d'expériences, menées dans les mêmes conditions, avec des solvants très divers, indique que la nature du solvant n'intervient pas dans l'efficacité de la transition entre les états singulets S_2 et S_1 . La différence entre les résultats obtenus en phase gazeuse et en phase liquide est donc due uniquement à la nature de la phase et non à des propriétés chimiques ou physiques du solvant.

322 - Effet de concentration.

Nous considèrerons tout d'abord un mécanisme "trivial" susceptible d'interpréter la transition entre S_2 et S_1 comprenant les processus suivants :



L'importance d'un tel mécanisme dépend de la concentration en

biacétyle. Si nous désignons par τ_2 la durée de vie de l'état excité S_2 et par k_{21} la constante de vitesse du processus de transfert d'énergie, on peut exprimer φ_c selon

$$\varphi_c = \frac{1}{1 + \frac{1}{\tau_2 k_{21}(\text{biac})}}$$

(biac) désignant la concentration en biacétyle.

Nous avons vu précédemment que φ_c était de l'ordre de l'unité pour une concentration en biacétyle de $5,65 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$. Avec une concentration dix fois moindre, dans l'heptane, nous n'observons aucune variation de φ_c ($\varphi_c = 1$).

La valeur limite de la constante de vitesse k_{21} donnée par la formule de DEBYE ⁽³²⁾ * est

$$k_d = \frac{8 RT}{2 \cdot 10^3 \eta}$$

correspondant à un processus totalement efficace contrôlé par la diffusion,

R désignant la constante des gaz parfaits,

T la température absolue,

η la viscosité du solvant.

Dans l'heptane, k_d peut être estimé à $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour une concentration de biacétyle de $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$, on obtient

$$k_{21}(\text{biac}) \simeq 10^6 \text{ s}^{-1}$$

φ_c étant de l'ordre de l'unité, il apparaît que :

$$\tau_2 k_{21}(\text{biac}) \gg 1$$

soit
$$\tau_2 \gg 10^{-6} \text{ s}$$

* ce transfert ne peut avoir lieu "à longue distance" cf. ⁽⁵⁸⁾.

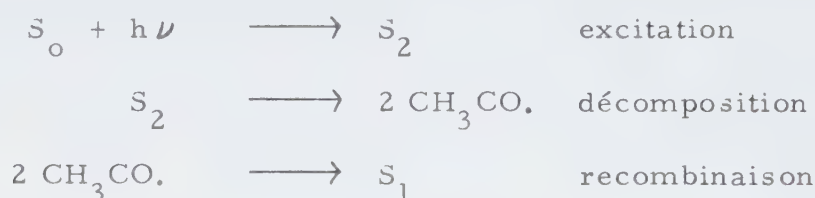
ce qui est peu probable. En effet, la durée de vie de l'état excité supérieur S_2 est très courte *, inférieure à 10^{-8} s, durée de vie de S_1 .

De plus, les expériences réalisées en phase gazeuse par HEICKLEN correspondent à une concentration de l'ordre de $3,3 \cdot 10^{-3}$ mole.l⁻¹, voisine de celle que nous avons utilisée dans le cas de l'heptane, et conduisent à une valeur pratiquement nulle de φ_c alors que la constante de vitesse du processus de transfert hypothétique est au moins égale à k_d .

Nous pouvons donc assurer que la concentration en biacétyle ne joue aucun rôle dans le phénomène de transition entre S_2 et S_1 .

323 - Effet "cage".

Un autre processus de population de l'état S_1 , par excitation dans l'état S_2 peut être un processus de chimiluminescence provenant d'une recombinaison radicalaire, selon les processus suivants :



Ce processus est thermodynamiquement possible, en effet, l'énergie de l'état excité S_1 est de l'ordre de 65 kcal/mole ⁽²⁾ ⁽³⁾ et celle de la liaison entre les groupes carbonyles du biacétyle de 70 kcal/mole ⁽⁴⁾. La recombinaison de deux radicaux acétyles s'accompagne donc d'un gain énergétique de 70 kcal/mole, suffisant pour exciter le biacétyle formé dans son premier état excité singulet S_1 .

3231 - Essai de réaction chimiluminescente.

Dans le but de déterminer la possibilité d'une réaction

* la durée de vie des états excités supérieurs est estimée à 10^{-11} à 10^{-13} s ⁽²⁹⁾.

chimiluminescente en phase liquide, nous avons étudié la décomposition du diazobiacétyle $\text{CH}_3\text{CO-N=N-CH}_3\text{CO}^*$. La décomposition de ce composé conduit à la formation de biacétyle (³³) selon la réaction



La décomposition du produit est, au moins en partie, radicalaire :



Dans ces conditions, si la recombinaison des radicaux acétyles est chimiluminescente, la décomposition du diazoïque l'est également.

Le diazobiacétyle, en solution dans le décane et soigneusement dégazé, a été irradié dans le spectrofluorimètre. On observe alors que la photolyse n'est suivie d'aucune émission dans le domaine d'émission du biacétyle.

Il en est de même lors de la décomposition thermique du produit.

3232 - Analyse théorique de la recombinaison radicalaire - Diagramme de corrélation.

Nous pouvons estimer la probabilité d'une recombinaison radicalaire chimiluminescente par une analyse théorique en traçant le diagramme de corrélation entre le biacétyle $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ et la paire radicalaire $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot)_2$ constituée de deux radicaux acétyles en faible interaction.

Le diagramme de corrélation représenté sur la figure 10 rassemble les divers états de l'une et l'autre espèces, associées selon des considérations de symétrie, en accord avec les règles de WOODWARD et HOFFMANN (³⁵).

Nous considérons, d'une part une molécule de biacétyle dans la forme

* le produit a été préparé selon la méthode de STOLLE (³³) à partir de la diacétyl-hydrazine symétrique préparée selon la méthode de INHOFFEN (³⁴). Nous remercions Mlle CLAUDON, Maître-Assistant à l'E.N.S.I.C. et Mlle APPEL, Technicienne, pour leur précieuse collaboration à ce travail de synthèse.

"trans", la plus probable et, d'autre part, le couple de deux radicaux CH_3CO . suffisamment rapprochés pour que l'on puisse les considérer en interaction, le groupe de symétrie de cette paire radicalaire étant du même type que celle du biacétyl (C_{2v}) : présence d'un axe de symétrie binaire C_2 , perpendiculaire au plan moléculaire (cf. figure 8).

Diagramme de corrélation électronique :

Le diagramme de corrélation électronique représenté sur la figure 9 fait correspondre les orbitales électroniques moléculaires de l'une et l'autre espèce selon la nature des orbitales impliquées et leur symétrie relativement à l'axe C_2 ; une orbitale symétrique par rapport à l'axe sera notée S et antisymétrique notée A.

Les orbitales moléculaires du biacétyl sont représentées selon la proposition de DRENT et KOMMANDEUR ⁽¹⁾ dont nous avons conservé la nomenclature (on trouvera dans l'introduction de ce mémoire la description de ces états), nous y joignons les orbitales σ et σ^* respectivement liante et antiliante de la liaison centrale C-C.

Les orbitales de la paire radicalaire sont déterminées en considérant deux radicaux infiniment éloignés que l'on rapproche suffisamment pour qu'il apparaisse une interaction. Nous considérons pour chaque radical les orbitales suivantes :

- orbitales liantes π et antiliantes π^* de la liaison C=O,
- orbitales n de l'oxygène,
- orbitales φ (hybridation sp^2) de l'électron célibataire.

Lorsque les radicaux viennent en interaction, nous devons considérer la distribution relative des fonctions d'onde pour définir des couples d'orbitales moléculaires que nous considérons d'énergie identique à celle des orbitales radicalaires si l'interaction est suffisamment faible.

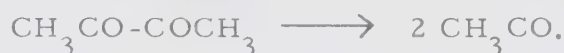
Nous définissons ainsi, à partir des orbitales π et π' de l'un et de l'autre radical les orbitales de la paire radicalaire $\pi + \pi'$ et

$\pi - \pi'$ selon que les signes des fonctions d'onde correspondantes d'un même côté du plan moléculaire sont ou non identiques. Il en est de même pour l'ensemble des autres orbitales représentées sur le diagramme de corrélation électronique.

Remarque : les orbitales sont représentées sur le diagramme en fonction de leur énergie. Cette représentation est essentiellement qualitative dans le cas de la paire radicalaire en particulier pour les orbitales $\varphi + \varphi'$ et $\varphi - \varphi'$. On notera que ce diagramme est de nature qualitative mais que l'imprécision sur les énergies de ces orbitales est sans conséquence sur la suite de cet exposé.

Diagramme de corrélation d'états :

Le diagramme de corrélation d'états correspondant à la réaction



est représenté sur la figure 10 où les états fondamentaux de l'un et l'autre espèces sont représentés par G.

Pour le biacétylène, la correspondance entre les états excités S_1 et S_2 et les transitions entre orbitales électroniques est celle proposée par DRENT et KOMMANDEUR (¹). S'_1 et S'_2 représentent les états correspondant à des transitions interdites à partir de l'état fondamental G.

L'écart énergétique entre les états fondamentaux G des deux espèces est de l'ordre de 70 kcal/mole en absence d'interaction forte, elle correspond à l'énergie de la liaison C-C centrale du biacétylène (⁴).

La paire radicalaire présente deux états fondamentaux S et A selon le peuplement des orbitales $\varphi + \varphi'$ et $\varphi - \varphi'$ définies ci-dessus. L'état excité supérieur appartenant à un groupe de symétrie C_{2v} correspond à une excitation ($n \pi^*$) partagée entre les deux radicaux acétyles, représentée par la superposition de deux états où l'excitation $n \pi^*$ est localisée sur l'un ou l'autre radical. Cet état est dégénéré en huit états S et A correspondant, d'une part,

aux transitions entre $(n + n')$ ou $(n - n')$ et $(\pi^* + \pi'^*)$ ou $(\pi^* - \pi'^*)$ et, d'autre part, aux deux orbitales A et S des électrons célibataires. Remarquons que ces états ont une énergie élevée mais qu'il n'est pas possible de préciser (l'excitation $n \pi^*$ d'une fonction cétonique est d'environ 100 kcal/mole).

La corrélation entre les états, en accord avec la règle de non croisement des états de même symétrie conduit aux résultats suivants :

- il existe une corrélation directe entre les états fondamentaux,
- les états S_1' du biacétyl et G de la paire radicalaire sont également en corrélation mais le passage de l'un à l'autre s'accompagne d'une énergie d'activation appréciable,
- les états S_1 , S_2' et S_2 sont en corrélation avec les états $(n \pi^*)$ de la paire radicalaire.

Ainsi, si l'on considère une molécule de biacétyl, excitée dans son second état excité S_2 , le processus de chimiluminescence ne correspond pas à une dégradation d'énergie mais requiert un apport énergétique de la part du milieu.

En phase liquide, l'état S_2 est désactivé vibrationnellement et l'on ne peut donc pas attendre un processus efficace de rupture et de recombinaison chimiluminescente.

De plus, si l'on considère deux radicaux libres acétyles dans l'état fondamental, la rencontre de ces radicaux ne conduira à un état excité que par apport d'une importante énergie thermique, c'est-à-dire que le processus sera peu efficace.

En conclusion, l'analyse théorique du processus de transition entre états S_2 et S_1 , par l'intermédiaire d'une paire radicalaire, nous conduit à repousser cette hypothèse, un tel processus ne peut pas être efficace alors que nos observations expérimentales indiquent une très grande

efficacité de la transition entre S_2 et S_1 .

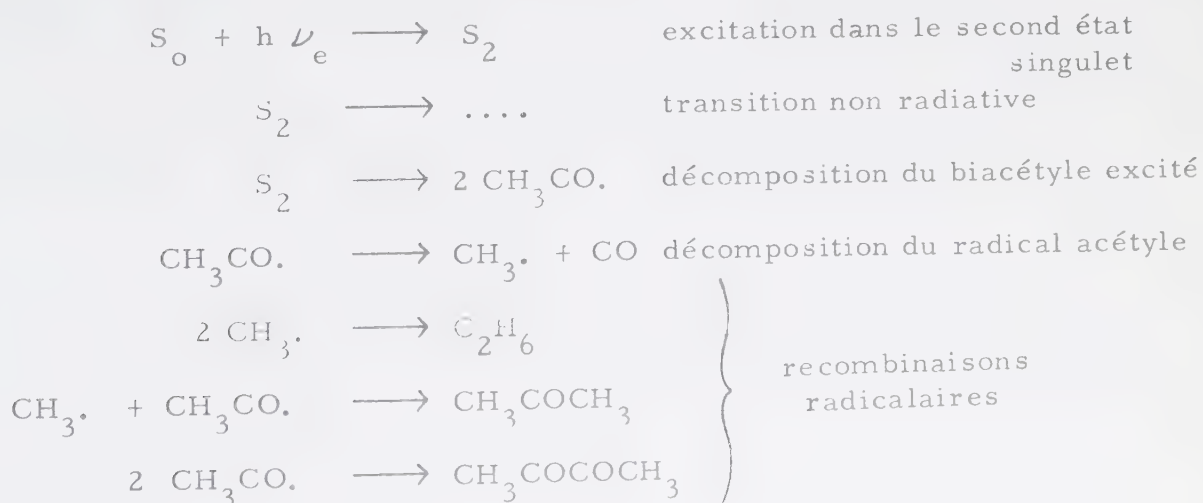
3233 - Comparaison avec la phase gazeuse.

Un processus de recombinaison radicalaire est favorisé en phase condensée par effet "cage". La probabilité de recombinaison est augmentée par le fait d'une vitesse de diffusion hors de la cage assez faible. En phase gazeuse, par contre, la diffusion est quasiment immédiate. La recombinaison des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ peut cependant avoir lieu en phase gazeuse, après diffusion, mais le rendement quantique φ_c est plus faible, les radicaux pouvant disparaître suivant le processus



L'excitation du biacétyle aux courtes longueurs d'onde conduit à la formation de radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ possédant une énergie vibrationnelle importante et pouvant se décomposer très rapidement, ce qui conduit à une élimination du processus de recombinaison en biacétyle (on observe effectivement une augmentation du rendement quantique de formation d'oxyde de carbone : 0,65 à 254 nm contre 0,07 à 313 nm ⁽⁷⁾).

Cependant, l'excitation du biacétyle dans son second état singulet ne conduit pas à une photolyse totale du produit et l'on peut estimer à 0,40 le rendement quantique de dissociation du biacétyle excité à 254 nm. Le mécanisme réactionnel peut être en effet représenté par les processus principaux suivants



On peut négliger les processus d'attaque du biacétylène par les radicaux $\text{CH}_3\cdot$.



car le rendement quantique de formation de méthane, Φ_{CH_4} est très faible à basse température.

Dans ces conditions, le rendement quantique de décomposition Φ_d peut s'écrire, d'après SHEATS et NOYES ⁽³⁶⁾

$$\Phi_d = \Phi_{\text{CO}} - \Phi_{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{\left[\Phi_{\text{CO}} - 2\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6} \right]^2}{11\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

où Φ_{CO} et $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6}$ représentent respectivement les rendements quantiques de formation d'oxyde de carbone et d'éthane.

Par excitation à 254 nm, à 28°C, du biacétylène sous une pression de 40 mm de mercure, ISHIKAWA et NOYES ⁽⁷⁾ rapportent les rendements quantiques suivants :

$$\Phi_{\text{CO}} = 0,65$$

$$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,21$$

$$\Phi_{\text{CH}_4} = 0,02$$

$$\text{d'où } \Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,42$$

Dans des conditions voisines et sous une pression plus élevée, nous pouvons estimer au plus à $3 \cdot 10^{-2}$ le rendement de la transition entre S_2 et S_1 d'après les résultats des mêmes auteurs.

Si nous désignons respectivement par Φ_{biac} et Φ_{acet} les rendements quantiques de formation de biacétylène et d'acétone, nous pouvons écrire :

$$\Phi_d = \Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} + \Phi_{\text{acet}} + \Phi_{\text{biac}}$$

$$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1}{2} \left[\Phi_{\text{CO}} + \Phi_{\text{acet}} \right] + \Phi_{\text{biac}}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \Phi_{\text{biac}} &= \Phi_d + \Phi_{\text{C}_2\text{H}_6} - \Phi_{\text{CO}} \\ \text{soit} \quad \Phi_{\text{biac}} &\simeq 0 \end{aligned}$$

Il est donc probable que la recombinaison radicalaire des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ est extrêmement faible en phase gazeuse, ce qui élimine toute possibilité de réaction chimiluminescente.

Cependant, la décomposition du biacétylène, en phase liquide, est au plus égale à celle observée en phase gazeuse où la désactivation vibrationnelle est plus faible. Lorsque l'irradiation a lieu en phase gazeuse à 313 nm en présence de 60 mm Hg de gaz inerte, le rendement quantique de décomposition Φ_d est de l'ordre de 0,07. En phase liquide, Φ_d est donc au plus égal à cette valeur et un tel processus ne peut pas rendre compte d'un rendement φ_c de l'ordre de l'unité, c'est-à-dire qu'une recombinaison radicalaire chimiluminescente ne peut représenter qu'une très faible part de la population de S_1 à partir de S_2 .

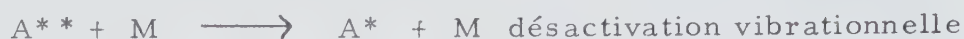
En conclusion, la recombinaison chimiluminescente des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ ne peut rendre compte ni qualitativement ni quantitativement de la population de l'état S_1 à partir de l'état S_2 .

324 - Désactivation vibrationnelle - Conclusion.

La nature de la transition observée entre les états excités S_2 et S_1 du biacétylène n'est donc pas de nature triviale : ni un transfert d'énergie, ni une recombinaison radicalaire chimiluminescente. Le passage de S_2 à S_1 a donc lieu selon un processus de "transition non radiative" et nous allons montrer que l'influence du solvant peut être interprétée selon un processus de désactivation vibrationnelle.

L'absorption d'un photon élève l'énergie d'une molécule A à un niveau excité vibronique que l'on peut considérer, en première approximation (approximation de BORN-OPPENHEIMER) comme la superposition d'énergie électronique et d'énergie vibrationnelle. Soit A^{**} cet état excité, par choc

avec d'autres molécules M, de l'énergie vibrationnelle peut être échangée, conduisant à un niveau d'énergie moins élevé A* selon les processus



En phase gazeuse, sous pression réduite, le nombre de chocs par unité de temps est réduit et la vitesse de désactivation vibrationnelle est faible. Pour une pression de 50 mm de mercure de biacétylène pur, à température ambiante, le nombre de chocs Z par unité de temps que subit une molécule est donnée par la relation (^{37 a})

$$Z = 4 \left[\frac{\pi RT}{M_A} \right]^{1/2} \cdot \sigma_A^2 \cdot (A)$$

dans laquelle les symboles suivants représentent

M_A : la masse de la molécule A,

σ_A : le diamètre de collision de deux molécules A,

(A) : la concentration en molécule A,

soit, dans ce cas, $Z \simeq 10^9$ chocs par seconde.

Le temps moyen entre deux chocs consécutifs, 10^{-9} s, est alors de l'ordre de grandeur de la durée de vie des états excités et probablement plus grand que la durée de vie de l'état excité supérieur S_2 du biacétylène.

En phase liquide par contre, le nombre de chocs est beaucoup plus élevé et la désactivation vibrationnelle peut devenir très efficace.

Lorsque, dans ces conditions, le biacétylène est excité dans son premier état singulet S_1 , le rendement quantique de fluorescence ne varie pas en fonction de la longueur d'onde λ_e d'excitation (cf. figure 5). Nous rapportons sur la figure 11 les résultats obtenus par HEICKLEN (⁶) en phase gazeuse : lorsque le biacétylène est excité à 436 nm, l'état excité formé S_1'' possède très peu d'énergie vibrationnelle, l'énergie du

photon (66 kcal/mole) étant très peu supérieure à celle de l'état électronique (65 kcal/mole (²) (³)) et l'augmentation de la pression n'affecte pas le rendement quantique d'émission.

Par contre, lorsque l'excitation est conduite à 365 nm, par des photons plus énergétiques (78 kcal/mole), l'état vibrationnellement excité S_1^V formé ne donne pas lieu au processus d'émission (à basse pression) ; l'augmentation de la pression réalise une désactivation vibrationnelle qui est pratiquement totale dès que la pression de 40 mm de mercure est atteinte.

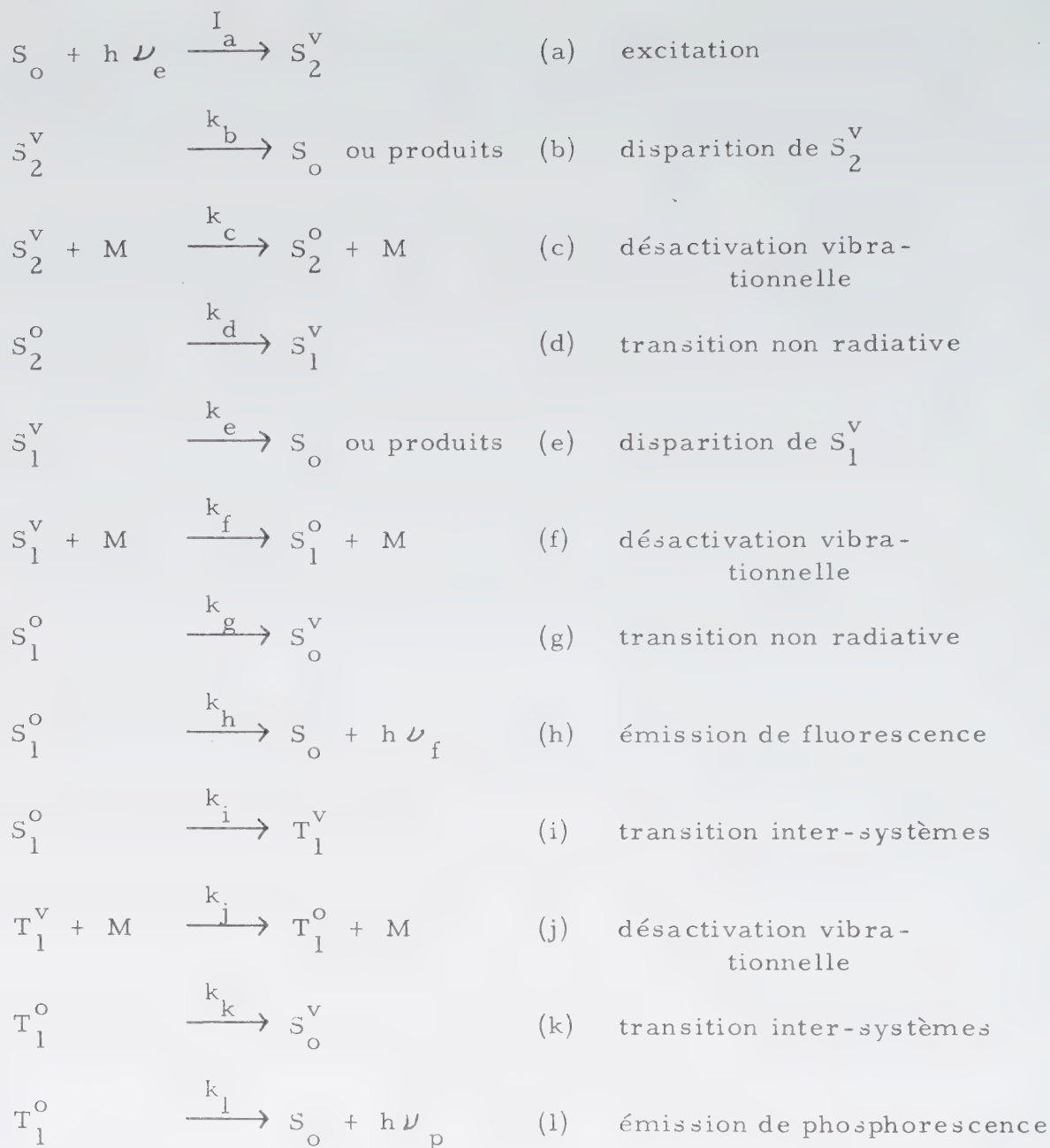
Si l'on considère l'excitation du biacétylène dans son second état singulet S_2 , le phénomène de désactivation peut jouer un rôle plus important, la durée de vie de cet état excité supérieur étant probablement plus courte que celle de l'état excité S_1 .

Si l'état vibronique S_2^V , vibrationnellement excité, donne lieu à des processus ne conduisant pas à l'état inférieur S_1 , la transition $S_2 \rightarrow S_1$, effective en phase liquide, à partir d'un état désactivé vibrationnellement S_2^0 , n'aura lieu qu'à des pressions suffisantes pour désactiver S_2^V .

Si cet état vibronique S_2^V a une durée de vie largement inférieure à 10^{-9} s, ce qui est très probable, la désactivation vibrationnelle sera inefficace en phase gazeuse.

Compte tenu de ces remarques, le mécanisme de relaxation vibrationnelle peut être représenté par l'ensemble des processus exposés page 34.

Nous pouvons donc considérer la transition entre les états excités singulets S_2 et S_1 comme une transition non radiative issue de l'état S_2^0 dépourvu d'énergie vibrationnelle.



Le rendement quantique de fluorescence Φ_F^2 par excitation du biacétyle dans son second état singulet s'écrit alors * :

* cette représentation est qualitative pour les raisons suivantes :
 - d'une part, la désactivation vibrationnelle peut avoir lieu en plusieurs temps, sur des niveaux vibrationnels de moins en moins élevés,
 - d'autre part, la valeur des constantes de vitesse des processus de désactivation vibrationnelle varie avec la nature de M ou de la phase, liquide ou gazeuse.

$$\Phi_F^2 = \frac{k_c(M)}{k_b + k_c(M)} \cdot \frac{k_f(M)}{k_e + k_f(M)} \cdot \frac{k_h}{k_g + k_h + k_i}$$

où le rendement de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$ est

$$\varphi_c = \frac{k_c(M)}{k_b + k_c(M)}$$

Différents cas peuvent se présenter lorsque le biacétylène est excité dans son second état singulet S_2^v :

- en phase liquide

$k_c(M) \gg k_b$ transition $S_2 \longrightarrow S_1$ totalement efficace, $\varphi_c = 1$

$k_f(M) \gg k_e$ Φ_F^1 maximal

- en phase gazeuse, sous fortes pressions ($p > 100$ mm Hg)

$k_c(M) \ll k_b$ $\varphi_c = 0$, $\Phi_F^2 = 0$

$k_f(M) \gg k_e$ $\Phi_F^1 = 0,15$

- en phase gazeuse, sous faibles pressions ($p < 1$ mm Hg)

$k_c(M) \ll k_b$ $\varphi_c = 0$, $\Phi_F^2 = 0$

$k_f(M) \ll k_e$ $\Phi_F^1 = 0$

Remarque 1 : nous considérons ici une transition non radiative de la molécule isolée décrite par JORTNER (³⁸) : le phénomène de relaxation a lieu indépendamment du milieu. Le processus par choc intervient uniquement au niveau vibrationnel. L'intervention du milieu peut être de deux sortes (³⁹) :

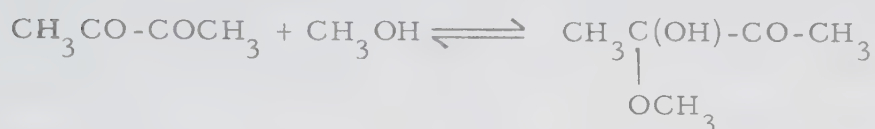
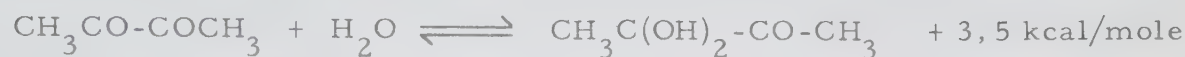
- d'une part, convertir l'état initial (formé par absorption du photon), à motion unique, en un état isoénergétique où l'énergie vibrationnelle est totalement répartie sur tous les modes, ce réarrangement pouvant être spontané ou induit par choc,
- d'autre part, conduire, par échange d'énergie vibrationnelle entre la molécule et le solvant, à la désactivation vibrationnelle de la molécule.

Remarque 2 : nous admettons que la molécule se comporte en solution de la même façon qu'en phase gazeuse, c'est-à-dire que la présence du solvant

n'affecte pas la transition non radiative proprement dite. En phase solide, il y a interaction molécule-milieu (cf. ⁽⁴⁰⁾) due à la structure cristalline du milieu ; en solution, par contre, cette interaction devient très faible.

4 - CAS DE L'EAU ET DU METHANOL.

Lorsque le biacétyle est en solution dans l'eau ou le méthanol, il apparaît un processus d'addition du solvant sur le biacétyle selon les réactions équilibrées suivantes :



A température ambiante, environ 75 % du biacétyle est sous forme d'hydrate (⁴¹). Dans le méthanol, la proportion d'hémiacétal est du même ordre. Par contre, dans un alcool tertiaire très encombré, comme le 3-méthyl, 3-pentanol, l'encombrement stérique déplace fortement l'équilibre vers la gauche et la proportion d'hémiacétal est pratiquement nulle : l'absorption de la solution dans le domaine visible est due uniquement à l'excitation du biacétyle dans son premier état singulet, l'hémiacétal n'absorbant pas dans cette région. Si l'on admet que le coefficient d'extinction molaire du biacétyle est peu affecté par la nature du solvant, on peut estimer la proportion du biacétyle libre dans la solution. Cette proportion, de l'ordre de 25 % dans l'eau et le méthanol, est environ de 100 % dans le 3-méthyl, 3-pentanol, ce qui nous a permis de classer ce produit dans la série des solvants inertes chimiquement au § 321 de ce chapitre. Le spectre d'absorption est cependant légèrement perturbé (disparition des maxima secondaires) du fait de l'existence de liaisons hydrogène, cette interaction entre le biacétyle et le solvant étant moins sensible à l'encombrement stérique.

41 - Emission de fluorescence de l'hydrate et de l'hémiacétal.

L'excitation de la solution de biacétyle dans l'un ou l'autre de ces solvants, dans le domaine d'absorption du premier état singulet (340 à 475 nm), conduit normalement aux processus d'émission du biacétyle.

Par contre, dans le domaine d'excitation dans le second état singulet (en-dessous de 340 nm), le spectre d'émission est considérablement perturbé.

Nous avons représenté sur la figure 12 le spectre d'émission d'une solution aqueuse de biacétyle irradiée

- d'une part, à 380 nm : domaine d'excitation du premier état singulet,
- d'autre part, à 270 nm : domaine d'excitation du second état singulet.

On observe que, dans les deux cas, les émissions de phosphorescence et de fluorescence ont lieu : il existe donc une transition entre les états S_2 et S_1 , comme dans les autres solvants. Mais, lors de l'excitation à 270 nm, une émission supplémentaire apparaît à courtes longueurs d'onde, attribuable à la fluorescence de l'hydrate.

L'hydrate se comporte, en effet, comme une cétone et présente donc une bande d'absorption, de nature $n \pi^*$, dans l'ultra-violet. Dans les mêmes conditions, l'acétone présente une bande d'absorption dont le maximum est situé à 265 nm, pour lequel le coefficient d'extinction molaire est de $17 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Une telle bande d'absorption est très voisine de celle présentée par le mélange biacétyle-hydrate (maximum à 285 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $25 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Il n'est pas possible d'isoler l'hydrate (en milieu inerte, ce composé se décompose immédiatement en biacétyle et eau) et le spectre d'absorption de ce produit ne peut pas être déterminé rigoureusement.

Remarquons cependant que le biacétyle présente, en solvant inerte, deux bandes d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$ à peu près équivalentes en amplitude. En solution aqueuse, on peut donc considérer, en première approximation, que l'absorption du biacétyle $S_0 \rightarrow S_2$ est équivalente en densité optique à la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$; l'absorption en ultra-violet est donc, pour les trois quarts, attribuable à l'hydrate qui présente donc des propriétés spectrophotométriques équivalentes à celles de l'acétone.

L'acétone présente dans l'eau une émission de fluorescence (cf. figure 13) avec un faible rendement quantique (0,01 dans l'hexane ou le

méthanol (⁴²). Nous pouvons comparer ce spectre au spectre d'émission de l'hydrate. Ce spectre d'émission peut être obtenu en retranchant au spectre global, à $\lambda_e = 270$ nm, le spectre du biacétyl déterminé à $\lambda_e = 380$ nm. Les intensités d'émission et les densités optiques étant différentes pour ces deux longueurs d'onde d'excitation, nous déterminons la part d'émission du biacétyl, dans l'excitation à 270 nm, en admettant que, comme dans le cas de l'acétone, l'intensité d'émission de l'hydrate est négligeable au-delà de 550 nm, ce qui nous donne une valeur de référence.

Le spectre d'émission de l'hydrate obtenu par cette méthode est représenté sur la figure 12 ; il est voisin du spectre de fluorescence de l'acétone et doit être attribué à la fluorescence de l'hydrate ; la longueur d'onde minimale d'émission est de l'ordre de 320 nm, correspondant à une énergie de 89 kcal/mole ; cette valeur est compatible avec l'énergie de l'état singulet d'un produit cétonique (90 kcal/mole pour l'acétone). On ne peut pas, par contre, attribuer cette émission à une phosphorescence de l'état triplet de l'hydrate, d'énergie inférieure à celle de l'état singulet, probablement de 10 à 15 kcal/mole.

Dans le but de vérifier la nature de l'émission attribuée à l'hydrate, nous avons étudié l'influence de la température sur le spectre d'émission global de la solution. Lorsque la température augmente, l'équilibre entre le biacétyl et l'hydrate se déplace en faveur du biacétyl. On observe effectivement une diminution de l'intensité relative d'émission à courte longueur d'onde, domaine d'émission de l'hydrate. Nous avons représenté sur la figure 14 les spectres d'émission du biacétyl et de l'hydrate à une température de 5°C. La comparaison avec la figure 11 fait apparaître la part plus importante de l'émission de l'hydrate à cette température.

Le phénomène est semblable pour les solutions de biacétyl dans le méthanol. La figure 15 représente les spectres d'émission de la solution irradiée à 265 nm à 5°C et 20°C où l'on observe de même l'émission de fluorescence de l'hémiacétal.

42 - Perturbation des spectres d'excitation.

L'absorption par l'hydrate ou l'hémiacétal a deux conséquences sur le spectre d'excitation :

- d'une part, une partie de l'émission provient de ces composés,
- d'autre part, seule une fraction de lumière absorbée réalise l'excitation du biacétyle.

Il est cependant possible d'éliminer la première perturbation en travaillant sur des solutions dégazées ; dans ces conditions, le biacétyle présente une émission de phosphorescence importante, maximale à 515 nm, où la participation de la fluorescence de l'hydrate ou de l'hémiacétal peut être considérée comme négligeable. On obtient donc un spectre d'excitation propre du biacétyle en choisissant une longueur d'onde d'analyse de 515 nm.

De plus, en choisissant une longueur d'onde d'analyse convenable, il est possible d'obtenir un spectre d'excitation propre à l'hydrate ou à l'hémiacétal, ces composés donnant lieu à des émissions à courtes longueurs d'onde où il n'apparaît aucune émission du biacétyle.

Les figures 16 et 17 représentent les spectres d'excitation corrigés* obtenus avec une solution de biacétyle dans l'eau et dans le méthanol, enregistrés :

- soit à une longueur d'onde d'analyse de 515 nm : spectre d'excitation du biacétyle,
- soit à une longueur d'onde d'analyse de 400 nm : spectre d'excitation de l'hydrate ou de l'hémiacétal.

Ces spectres d'excitation corrigés ne sont cependant pas exploitables dans le domaine de longueur d'onde d'excitation allant de 250 à

* nous désignons ainsi un spectre d'excitation où la valeur de l'intensité détectée est corrigée en fonction de l'intensité d'excitation et de la densité optique de la solution de façon à donner une valeur proportionnelle au rendement quantique d'émission (voir annexe II).

350 nm car on ne peut pas connaître avec exactitude l'absorption relative du biacétyle et du produit d'addition.

Si, à une longueur d'onde donnée, la densité optique de la solution est D, nous pouvons écrire

$$D = D_B + D_H$$

où D_B désigne la densité optique relative au biacétyle,

D_H désigne la densité optique relative au produit d'addition.

La connaissance de D permet d'effectuer la correction de la zone émissive mais nous n'obtenons pas une grandeur Φ'_F proportionnelle à Φ_F^2 * pour le biacétyle mais à

$$\Phi_F^2 \cdot \frac{D_B}{D_B + D_H}$$

le coefficient multiplicatif représentant la proportion de lumière absorbée par le biacétyle et dont la valeur dépend de la longueur d'onde d'excitation.

Dans le cas de l'hydrate, si Φ_{FH} désigne le rendement quantique de fluorescence de ce composé, la valeur obtenue Φ'_{FH} après correction du spectre d'excitation est proportionnelle à

$$\Phi_{FH} \cdot \frac{D_H}{D_B + D_H}$$

Il n'est pas possible de réaliser un spectre d'absorption du biacétyle ou de l'hydrate seuls dans l'eau ; aussi, les coefficients correctifs ne sont-ils pas directement accessibles.

Il est cependant possible d'exploiter nos résultats si l'on admet que les

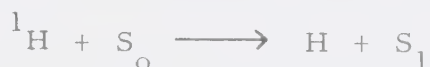
* nous rappelons que ce symbole désigne le rendement quantique de fluorescence du biacétyle excité dans son second état excité S_2 . Remarquons qu'ici on considère l'émission de phosphorescence - 515 nm. Cependant, les rendements quantiques de phosphorescence et de fluorescence sont proportionnels et nous ne considérons ici que les variations relatives de Φ_F^2 et de Φ_F^1 .

rendements Φ_F^2 et Φ_{FH} ne varient pas avec la longueur d'onde d'excitation, hypothèse que nous avons vérifiée plus haut dans le cas des solvants inertes. Dans ces conditions, si l'on se fixe la valeur de Φ_F^2 par exemple, il est possible de déterminer les variations de $D_B/(D_B + D_H)$ et donc de $D_H/(D_B + D_H)$ et de corriger le spectre correspondant à l'hydrate. Ce spectre corrigé, proportionnel à Φ_{FH} , doit être une horizontale, ce qui permet de tester la valeur arbitrairement choisie de Φ_F^2 .

Nous avons tenté un tel traitement de nos courbes expérimentales dont le résultat est peu exploitable en raison de l'imprécision des valeurs expérimentales.

Dans le cas du méthanol, l'hypothèse $\Phi_F^2 = \Phi_F^1$ conduit à la valeur corrigée de Φ'_{FH} la plus voisine d'une droite horizontale, cette valeur corrigée Φ_{FH} est représentée sur la figure 17. Par contre, pour l'eau, les essais de correction ne permettent pas de préciser les valeurs optimales de Φ_F^2 .

Cet échec peut être attribué en partie à l'existence d'une sensibilisation par transfert d'énergie entre états singulets selon le processus



où ^1H et H représentent respectivement l'état excité singulet et l'état fondamental de l'hydrate. Nous ne possédons cependant pas de données sur la durée de vie de ^1H et sur la constante de vitesse du processus de transfert. Dans le cas de l'acétone, WILKINSON et DUBOIS (⁴³) ont déterminé ces valeurs, le solvant étant l'hexane. La durée de vie de l'état excité singulet de l'acétone est alors de 2.10^{-9} s et la constante de vitesse du processus de transfert d'environ 10^{11} l.mole⁻¹. s⁻¹ ; pour une concentration en biacétyle de 10^{-2} mole.l⁻¹, l'inhibition de l'état singulet de l'acétone est d'environ 30 %. Un tel processus dans l'eau entre l'hydrate et le biacétyle peut être de même importance et conduire à une perturbation des spectres d'excitation : le spectre d'excitation du biacétyle libre est alors une conjugaison du spectre d'excitation vrai et de celui de l'hydrate.

Il n'est pas possible, dans ces conditions, d'obtenir un rendement quantique corrigé Φ_F^2 constant.

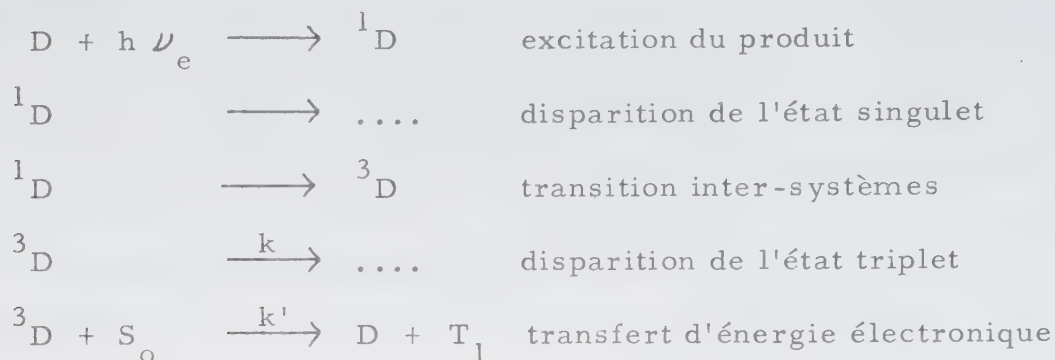
Dans le cas du méthanol, il est possible que le processus de transfert soit moins efficace et ne conduise alors qu'à une faible perturbation des spectres d'excitation.

En conclusion, la perturbation observée sur les spectres d'excitation rend très difficile l'estimation du rapport Φ_F^2 / Φ_F^1 donnant le rendement φ_c de la transition entre les états excités S_2 et S_1 du biacétylène dans ces solvants. Nous pouvons estimer φ_c voisin de l'unité dans le cas du méthanol mais il n'est pas possible de proposer une valeur lorsque l'eau est le solvant.

Remarque : en outre, il apparaît nettement que, dans ces deux solvants, l'absorption par l'hydrate ou l'hémiacétal a lieu à des longueurs d'onde plus grandes que l'absorption par le biacétylène dans son second état singulet. En effet, l'émission de fluorescence du biacétylène est minimale aux grandes longueurs d'onde alors qu'inversement l'émission de fluorescence de l'hydrate ou de l'hémiacétal est maximale.

5 - APPLICATION A LA METHODE D'ISHIKAWA ET NOYES.

ISHIKAWA et NOYES ont proposé (⁷) une méthode de détermination des rendements quantiques des transitions inter-systèmes en utilisant le biacétyl. Le mécanisme considéré s'écrit *



où D, ${}^1D$, ${}^3D$ représentent respectivement l'état fondamental, l'état excité singulet et l'état excité triplet du produit étudié et S_0 et T_1 l'état fondamental et l'état excité triplet du biacétyl.

Le rendement quantique d'émission du biacétyl permet alors de déterminer le rendement φ_{TIS} de la transition inter-systèmes entre ${}^1D$ et ${}^3D$.

Cette méthode a été mise au point en phase gazeuse où la transition $S_2 \longrightarrow S_1$ du biacétyl n'intervient pratiquement pas. Par contre, en phase liquide, nos résultats montrent qu'il est nécessaire de prendre certaines précautions. En effet, pour la plupart des composés à étudier (aromatiques ou cétoniques), l'excitation en lumière ultra-violette s'accompagne d'une excitation du biacétyl qui conduit alors à une émission parasite de phosphorescence. Il est donc essentiel d'effectuer un essai "à blanc" au préalable de façon à déterminer, en présence du donneur, l'émission sensibilisée vraie.

Ainsi, si D_D et D_B sont les densités optiques du donneur et du biacétyl à la longueur d'onde d'excitation, le rendement quantique global de

* on néglige ici la possibilité d'un transfert entre états singulets.

phosphorescence Φ_P , relatif à l'intensité totale absorbée est donné par l'expression suivante :

$$\Phi_P = \Phi_{PS} = \varphi_P \frac{D_D}{D_D + D_B} \cdot \varphi_{TIS} \cdot \frac{k'(S_o)}{k + k'(S_o)} \quad \text{en phase gazeuse}$$

$$\Phi_P = \Phi_{PS} + \Phi_{PP} = \varphi_P \frac{D_D}{D_D + D_B} \left[\varphi_{TIS} \frac{k'(S_o)}{k + k'(S_o)} + \frac{D_B}{D_D} \right] \quad \text{en phase liquide} *$$

où les symboles suivants désignent :

- φ_P le rendement de phosphorescence du biacétyl à partir de l'état triplet T_1 ,
- Φ_{PS} le rendement quantique de phosphorescence sensibilisée,
- Φ_{PP} le rendement quantique de phosphorescence parasite.

* rappelons que le rendement de la transition inter-systèmes entre l'état excité singulet S_1 et l'état excité triplet T_1 du biacétyl est égal à l'unité et que φ_P est alors le rendement quantique de phosphorescence du biacétyl.

CONCLUSION.

Nous avons mis en évidence l'existence d'une transition entre les états excités singulets S_2 et S_1 du biacétylène, en phase liquide.

Cette transition conduit directement de S_2 à S_1 et n'est accompagnée d'aucune autre transition conduisant en une seule étape de S_2 à l'état triplet T_1 .

La comparaison de nos résultats obtenus en phase liquide avec ceux de divers auteurs obtenus en phase gazeuse permet de montrer les faits suivants :

- la transition entre S_2 et S_1 n'est pas de nature triviale, transfert d'énergie ou recombinaison radicalaire chimiluminescente et ne dépend pas de la nature du solvant,
- la transition a lieu par un processus "non radiatif" et l'absence de transition en phase gazeuse est attribuée à une désactivation vibrationnelle peu efficace comparée à celle réalisée en phase liquide.

Enfin, l'analyse de solutions de biacétylène dans l'eau et dans le méthanol, solvants où le biacétylène se transforme partiellement en hydrate ou en hémiacétal, a permis de mettre en évidence une émission de fluorescence de ces composés et d'apporter des renseignements sur l'absorption relative en ultra-violet du biacétylène et de ces composés d'addition.

NOMENCLATURES (Partie I et Annexes correspondantes I et II)

λ_e	: longueur d'onde d'excitation,
λ_a	: longueur d'onde d'analyse,
$\Delta\lambda$	: largeur spectrale,
$R(\lambda)$	: efficacité du monochromateur,
$I(\lambda)$	: intensité d'émission de la lampe à xénon,
$I_e(\lambda)$	: intensité de la lumière excitatrice,
$I_F(\lambda)$	: intensité de fluorescence non corrigée,
$I'_F(\lambda)$	: intensité de fluorescence corrigée,
φ_F	: rendement de fluorescence à partir de S_1 ,
φ_P	: rendement de phosphorescence à partir de T_1 ,
φ_T	: rendement de formation de T_1 à partir de S_1 ,
φ_c	: rendement de formation de S_1 à partir de S_2 ,
φ'_T	: rendement de formation de T_1 à partir de S_2 sans passer par S_1 ,
Φ_F^1	: rendement quantique de fluorescence par excitation dans S_1 ,
Φ_F^2	: rendement quantique de fluorescence par excitation dans S_2 ,
Φ_P^1	: rendement quantique de phosphorescence par excitation dans S_1 ,
Φ_P^2	: rendement quantique de phosphorescence par excitation dans S_2 ,
Φ_F	: rendement quantique de fluorescence à la longueur d'onde d'excitation λ_e ,
D	: densité optique,
ξ	: coefficient d'extinction molaire,
c	: concentration,
I_E	: intensité émise par la cellule,
I_a	: intensité absorbée par unité de volume et de temps (I_a^0 à l'entrée de la cellule),
I_A	: intensité absorbée dans l'ensemble de la cellule.

PARTIE II

DEUXIEME ETAT TRIPLET DU BIACETYLE

-;-;-;-

INTRODUCTION.

Divers auteurs ont observé une décroissance de l'émission de phosphorescence issue du premier état triplet du biacétyl au cours de l'irradiation du produit (¹¹)(¹⁴). LEMAIRE (⁴⁵) a mis en évidence l'apparition d'un photoproduit, identifié comme la forme énolique du biacétyl, responsable de l'extinction de l'émission de phosphorescence. Ce produit apparaît lorsque le biacétyl est excité, en phase gazeuse ou liquide, dans l'un ou l'autre de ses deux états excités singulets S_1 et S_2 .

Nous avons poursuivi cette étude au laboratoire dans le but de déterminer le mécanisme de formation de cet énol. Notre étude a été menée essentiellement en phase liquide, l'eau étant le solvant, conditions dans lesquelles une étude quantitative est réalisable.

Notre exposé comprendra deux parties :

- une première partie consacrée à l'aspect expérimental,
- une seconde partie rassemblant les résultats expérimentaux et proposant une interprétation du phénomène.

Cette interprétation conduira à proposer l'intervention d'un second état triplet du biacétyl que nous désignerons par T_2 . Notre travail a porté essentiellement sur l'identification de cet état triplet et l'étude de ses propriétés.

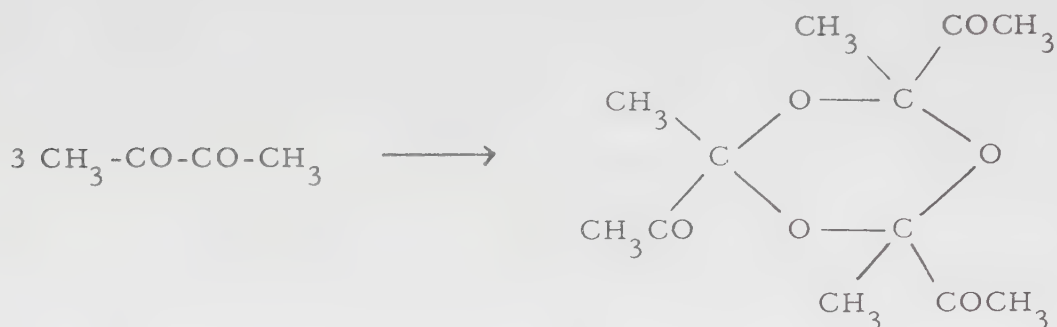
On trouvera également en annexe (annexe III) une étude de la photolyse de l'acétone en phase aqueuse. Cette photolyse conduit également à la formation d'un produit énolique, l'acétylacétone, et il nous a paru intéressant de comparer ce phénomène à la photoénolisation du biacétyl.

1 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

11 - Préparation des solutions.

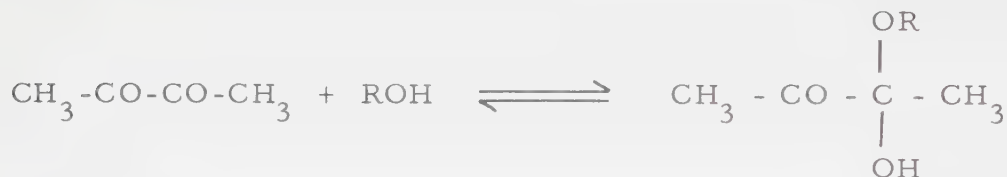
Le biacétyl utilisé est un produit "FLUKA purissimum".

Ce produit est susceptible de se polymériser selon la réaction

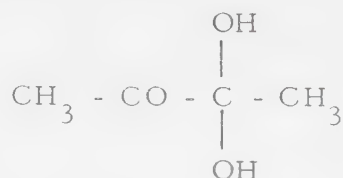


Le biacétyl, relativement volatil, est isolé de ses polymères par distillation.

Dissous dans l'eau ou le méthanol, le biacétyl participe à un équilibre conduisant à la formation d'un hydrate ou d'un hémiacétal selon le processus :



Dans l'eau en particulier, à 20°C, 78 % environ du biacétyl est sous forme d'hydrate (⁴¹)



la fraction d'hydrate diminue légèrement quand on élève la température de 10 à 30°C, passant de 82 à 74 % environ, mais cela se traduit par une variation relative de la concentration en biacétyl "libre" de 1 à 1,5 (ce qui modifie beaucoup l'intensité lumineuse absorbée dans le domaine

du visible).

L'oxygène joue un rôle très important dans les processus photochimiques, c'est un excellent désactivant de l'état triplet T_1 en particulier (¹⁸). Les solutions aérées contiennent environ $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole/l d'oxygène dans l'eau et de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l dans les autres solvants (méthanol, hydrocarbures) (^{46a}). Il convient donc de dégazer les solutions.

Des cycles répétés constitués par une congélation, un pompage sur solution congelée, une fusion et une agitation permettent d'éliminer presque totalement l'oxygène.

En pratique, pour les solutions aqueuses, une simple ébullition suffit à éliminer une grande fraction de l'oxygène. Ce dégazage rapide est suffisant, car il a été vérifié que la photoénolisation n'était pas affectée par des produits d'oxydation parasites présents en faible quantité. On observe simplement un léger retard à l'énolisation dû à la consommation de l'oxygène.

12 - Irradiations.

Trois lampes ont été utilisées pour l'irradiation

- une lampe "GALLOIS" à vapeur de mercure, type "lampe à résonance", à émission sensiblement monochromatique à 254 nm, le réacteur utilisé étant en quartz; le biacétyl est alors excité dans son second état singulet S_2 .
- une lampe basse pression à vapeur de mercure, en pyrex. Par l'emploi de filtres aqueux du type de ceux décrits par BOWEN (⁴⁷), certaines raies peuvent être isolées. les filtres utilisés sont :
 - a) une solution de 150 g/l de CoSO_4 , 6 H_2O et de 200 g/l de NiSO_4 , 6 H_2O , qui permet d'isoler le groupe de raies 297 , 302 et 313nm, (le filtre élimine les raies de longueur d'onde supérieure à 340nm et le réacteur en pyrex les raies de longueur d'onde inférieure à 290nm).
 - b) une solution de 11,3 g/l de CuSO_4

qui permet d'éliminer les raies dans le domaine de l'ultra-violet, les raies à 405 et 436 nm étant seules absorbées alors par le biacétyl.

L'excitation du biacétyl a lieu dans le premier cas dans son second état singulet S_2 et dans le second cas dans son premier état singulet S_1 . Ces deux lampes peuvent être disposées, alternativement selon un axe focal d'un cylindre elliptique, le réacteur est cylindrique et placé selon l'autre axe focal.

- une lampe haute pression "OSRAM HBO 500". Cette lampe émet un faisceau sensiblement parallèle. Avec ce dispositif on peut utiliser une cellule cylindrique en quartz à la fois pour irradier la solution de biacétyl et pour enregistrer le spectre d'absorption lors de l'analyse de l'échantillon. Il est alors possible d'effectuer des mesures "continues" sur une même solution de départ.

En plus des filtres précédemment cités, cette lampe permet d'utiliser des filtres monochromatiques isolant les raies 436 , 405 ou 365nm. La grande puissance de cette lampe conduit à un échauffement considérable de la zone irradiée. La cellule et les filtres sont donc placés dans un bac thermostaté, ce qui permet également d'étudier l'influence de la température sur le phénomène.

L'intensité lumineuse émise par ces différentes lampes a été mesurée par actinométrie à l'oxalate d'uranyle.

Cette intensité peut être réduite quantitativement soit, dans les deux premiers cas, par l'interposition entre la lampe et le réacteur de grilles noircies, soit pour la lampe "OSRAM" par l'interposition de solutions de densité optique connue ou d'atténuateurs optiques "M. T. O. ".

13 - Dosage de l'énol.

L'énol, dosé par spectrophotométrie ultra-violette à l'aide des appareils "PERKIN-ELMER 137 UV" et "CARY 15", est un composé qui absorbe très fortement du fait de la présence du groupe carbonyle conjugué (cf.

de photolyse de la région 250 à 300 nm.

ICl est employé, soit en solution de WLJS dans l'acide acétique, soit en solution aqueuse acide préparée à partir du solide.

On constate qu'il persiste un résidu après addition de ICl en excès. Le composé responsable de cette bande d'absorption pourrait être l'acétoïne, produit éventuel de photolyse :



ou un produit d'hydrolyse de ICl. En effet, l'emploi de ICl est malaisé : le produit s'hydrolyse dans l'eau presque instantanément donnant naissance en particulier à de l'iode, qui absorbe dans la même région que l'énol ($\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ nm}$ dans l'eau). Par ailleurs, la disparition de la bande d'absorption a lieu en deux temps (cf. figure 19), le phénomène est sans doute complexe.

Cette méthode de dosage est donc très délicate et ne sera employée que pour détecter la présence de l'énol.

	λ_{max}^*	ξ_{max}^{**}
biacétyl	283 405	25 (a) 5 (a)
biacétyl sous forme énolique	273	10 000 (b)
énolate	294	16 000 (b)

TABLEAU III

(a) : coefficient apparent, le biacétyl étant en grande partie sous forme d'hydrate,

(b) : d'après J. LEMAIRE ⁽⁴⁵⁾.

14 - Formation d'énol au cours du temps.

Comme nous le verrons plus loin, le rendement en énol (fraction de biacétyle énoisé) croît puis décroît progressivement au cours du temps d'irradiation par excitation dans l'ultra-violet (cf. figure 20). Cette diminution peut être interprétée ainsi :

- d'une part, il y a formation de photoproduits (dont l'énol) susceptibles d'inhiber la photoénolisation (on connaît bien cet effet autoinhibiteur sur l'émission de phosphorescence),
- d'autre part, l'énol absorbe fortement dans l'ultra-violet et, de ce fait, est consommé photolytiquement dans les irradiations où l'on excite le biacétyle dans son second état singulet (à 313 ou a fortiori à 254 nm où le coefficient d'extinction molaire de l'énol est plus important).

Dans le cas de l'excitation du biacétyle par la lumière visible, où l'on observe la même auto-inhibition de la formation de l'énol, une telle photolyse ne peut être invoquée ; de plus, il a été vérifié que l'énol ne se dégradait pas thermiquement. Cette disparition de l'énol pourrait être due à une réaction de l'énol avec un autre produit de photolyse ou avec l'un des états excités du biacétyle.

Il convient donc dans les deux cas, et particulièrement au cours des irradiations dans l'ultra-violet de limiter l'étude du phénomène à l'instant initial. Ceci ne soulève pas de difficultés pour les irradiations en lumière visible ; par contre, la mesure de la vitesse est plus imprécise en ultra-violet (en effet, l'évaluation de la vitesse nécessite une quantité minimum d'énol pour en mesurer la concentration, aussi la mesure est-elle souvent effectuée à des degrés d'avancement de la réaction où la vitesse varie déjà de façon notable).

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION DU PHENOMENE.

21 - Influence du solvant.

Le rendement quantique de photoénolisation $\Phi_{\text{énol}}$ du biacétyl excité dans l'un ou l'autre de ses états singulets est très sensible à la nature du solvant.

$\Phi_{\text{énol}}$ est assez important dans l'eau, il est par contre plus faible en phase gazeuse (⁴⁵) et dans les autres solvants (méthanol et particulièrement hydrocarbures saturés).

Dans l'eau, $\Phi_{\text{énol}}$ est de 0,005 par excitation dans le premier état singulet à 405 nm. L'estimation du rendement quantique, par excitation dans le second état singulet, est délicate car il n'est pas possible de déterminer exactement le nombre de photons absorbés par le biacétyl en présence de son hydrate ; le rendement quantique apparent (relatif à toute l'intensité lumineuse absorbée) est de l'ordre de 0,05 pour une concentration globale de biacétyl de $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l environ (ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles données par LEMAIRE (⁴⁵), respectivement 0,01 et 0,12).

L'excitation du biacétyl en solvant apolaire (hydrocarbures saturés) conduit à des résultats peu reproductibles. LEMAIRE (⁴⁵) rapporte la formation d'énol par excitation du biacétyl dans l'heptane; nos propres résultats ne permettent pas de conclure avec certitude à la présence d'un photoproduit identique à l'énol formé en solution aqueuse.

L'excitation du biacétyl dans le cyclohexane et l'heptane, dans le premier état singulet S_1 conduit :

à une disparition importante du biacétyl,

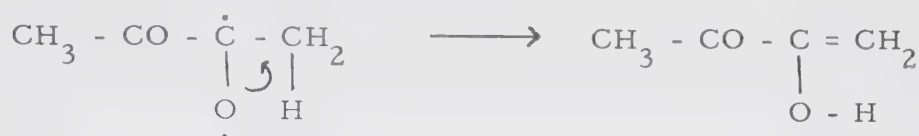
à l'apparition aux courtes longueurs d'ondes d'une bande d'absorption de forte intensité correspondant à un photoproduit de nature indéterminée,

à l'apparition d'un photoproduit présentant un maximum d'absorption à 265 nm (ce produit présente un caractère voisin de celui de l'énol ; en

- particulier, l'absorption disparaît par addition de monochlorure d'iode),
- à l'apparition, dans le même domaine de longueurs d'onde d'un photoproduit instable disparaissant après l'irradiation (le temps de demi-disparition étant de l'ordre de l'heure).

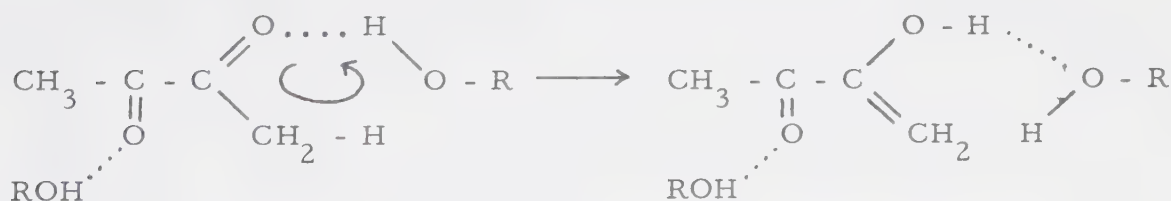
Le phénomène apparaît donc beaucoup plus complexe que lorsque l'eau (ou le méthanol) est le solvant. Si le photoproduit présentant la bande d'absorption à 265 nm peut avoir une structure énolique, comme c'est le cas en solution aqueuse, il n'est pas possible, en revanche, d'affirmer l'identité des deux produits.

En phase gazeuse, ou dans les hydrocarbures, l'énolisation pourrait intervenir par formation d'un cycle à 4 atomes :



Plusieurs processus peuvent être proposés pour interpréter l'importance de la photoénolisation dans l'eau (et dans une moindre part dans le méthanol) :

- soit un rôle chimique, de nature catalytique, du solvant où l'énolisation a lieu par formation d'un cycle à 6 atomes, plus favorable que le cycle à 4 atomes :



- soit un rôle physique, la solvation par formation de liaisons hydrogène "stabilisant" l'énol dès son apparition. Dans les solvants apolaires, l'énol serait susceptible de redonner très rapidement la forme dicétonique avant de perdre son énergie vibrationnelle.

En outre, le biacétyle en solution dans l'eau ou le méthanol est partiel-

lement sous forme d'hydrate ou d'hémiacétal, substances susceptibles d'intervenir dans la photoénolisation. Notre étude ayant porté essentiellement sur la photoénolisation en phase aqueuse, nous nous attacherons particulièrement à l'étude de l'influence de l'hydrate sur le phénomène.

22 - Inhibition de l'énolisation par des désactivants - Nature de l'état excité précurseur de l'énol.

221 - Inhibition de la photoénolisation.

Dans le but de déterminer la nature de l'état excité précurseur de l'énol, nous avons étudié l'influence sur l'énolisation, provoquée par excitation dans le second état singulet S_2 , de composés susceptibles d'être inhibiteurs.

Les résultats relatifs à ces expériences sont rassemblés dans le tableau IV,* page 61. Nous rapportons également dans ce même tableau les résultats obtenus par PERSSON (⁴⁸) au cours d'une étude similaire menée en parallèle au laboratoire.

Ce travail concernait l'inhibition de la photoénolisation du biacétyle excité dans son premier état singulet S_1 . Dans notre étude où le biacétyle est excité spécifiquement dans son second état singulet S_2 , les concentrations des inhibiteurs employés doivent être limitées pour éviter des absorptions parasites par les inhibiteurs eux-mêmes (qui absorbent également dans la région d'excitation de S_2). Pour les mêmes raisons, il ne nous a pas été possible d'étudier l'influence du benzaldéhyde et de l'acétone sur la photoénolisation par excitation du biacétyle dans son second état singulet S_2 .

Il est facile d'interpréter le rôle de l'oxygène, de l'hydroquinone par une désactivation "chimique" des états excités. Ceci ne fournit d'ailleurs

* Remarque : nos expériences ont été menées en solution aqueuse, soit en milieu polaire. L'énergie des états triplets rapportée dans le tableau IV est celle mesurée dans les solvants polaires ; par contre, l'énergie des états singulets a été déterminée en milieu apolaire ; ces énergies sont donc susceptibles de différer de quelques kcal/mole avec celles des molécules en solution aqueuse.

désactivants	présent travail				d'après PERSSON (⁴⁸)	
	énergie des plus bas niveaux singulets et triplets kcal/mole (^{37 b}) S ₁ : T ₁	concentration mole/l	condition d'excitation	pourcentage d'inhibition	concentration mole/l	pourcentage d'inhibition
oxygène		2. 10 ⁻⁴	254 nm	100 %	2. 10 ⁻⁴	100 %
hydroquinone		1. 10 ⁻⁴	254 nm	100 %	1. 10 ⁻⁴	100 %
1-3 butadiène	59 (a)	3. 10 ⁻⁴	254 nm	100 %	3. 10 ⁻³	100 %
caprolactone	90, 8 : 61	4. 10 ⁻⁵	313 nm	50 %	2, 4. 10 ⁻⁴	100 %
benzophénone	74	3. 10 ⁻⁵	313 nm	20 %	0, 35. 10 ⁻⁴ 0, 8. 10 ⁻⁴ 1. 10 ⁻⁴ 3. 10 ⁻⁴	28 % 50 % 60 % 100 %
benzaldéhyde	77				1, 4. 10 ⁻⁴ 1, 5. 10 ⁻⁴	0 % 0 %
acétophénone	78, 5	0, 8. 10 ⁻⁴ 1, 3. 10 ⁻⁴	313 nm	0 % 0 %	0, 6. 10 ⁻⁴ 1, 9. 10 ⁻⁴	0 % 0 %
acétone	> 76				3. 10 ⁻³	0 %

(a) mesurée en phase gazeuse par REBBERT et AUSLOOS (⁵⁰)

TABLEAU IV : inhibition de la photoénolisation du biacétyle.

aucun renseignement sur les niveaux énergétiques de ces états excités. Le rôle du butadiène peut être plus ambigu, ce corps étant susceptible à la fois de désactiver un état excité triplet d'énergie supérieure à 59 kcal/mole par transfert d'énergie ainsi que de capturer des radicaux libres. Le naphthalène, la benzophénone et l'acétophénone ne peuvent par contre désactiver les états excités que par transfert d'énergie. C'est tout particulièrement leur influence que nous discuterons.

Nous allons montrer qu'une telle désactivation ne peut pas affecter les états excités S_2 , S_1 ou T_1 .

Un transfert d'énergie est très efficace lorsqu'il est exothermique, soit lorsque l'énergie de l'accepteur, dans son état excité, est inférieure à l'énergie du "donneur", ici le biacétylène, dans son état excité. La vitesse du processus est alors contrôlée par la diffusion, la constante de vitesse correspondante est dans l'eau de l'ordre de $10^{+10} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre, dans le cas contraire d'un transfert endothermique, l'efficacité est beaucoup plus faible, elle est d'autant plus faible que l'écart entre les énergies considérées est grand.

Ainsi, un transfert désactivant S_1 ou T_1 est impossible dans les conditions de l'expérience du fait de l'endothermicité de tels transferts, l'énergie de ces deux états excités étant respectivement de 66 et 57 kcal/mole (^{2}) (^{3}) ($^{37} \text{ b}$).

Dans le cas de S_2 il en est de même pour le naphthalène : le transfert serait légèrement endothermique, d'une kcal/mole environ et cependant l'inhibition a lieu avec une grande efficacité. Par contre, la benzophénone serait susceptible de désactiver S_2 par un transfert entre singulets. Cependant, l'acétophénone n'inhibe pas la photoénolisation, ce qui serait normalement le cas si l'énolisation avait lieu exclusivement à partir de S_2 , étant donné l'énergie de son premier état singulet et la grande similitude entre sa structure et celle de la benzophénone.

Par contre, si on admet que l'état excité précurseur de l'énol est un deuxième état triplet T_2 , on peut interpréter aisément l'inhibition par des substances dont le plus bas niveau triplet est d'énergie inférieure à celle de T_2 (sans qu'il soit nécessaire de supposer l'existence de radicaux libres intermédiaires d'énolisation). L'acétophénone n'inhibe pas l'énolisation car l'endothermicité du transfert T_2 (biacétyl) $\longrightarrow T_1$ (acétophénone) est trop grande pour permettre un tel transfert. On peut donc estimer que l'énergie du plus bas niveau vibrationnel de ce deuxième triplet est comprise entre 69 et 77 kcal/mole quand le biacétyl est dissous dans un solvant polaire. Il ne faut pas exclure a priori la possibilité de transfert triplet-triplet légèrement endothermiques, si bien que la valeur limite inférieure, 69 kcal/mole peut être abaissée de 1 à 2 kcal/mole. Enfin, il faut souligner que les seules conditions énergétiques ne sont pas suffisantes pour qu'un transfert ait nécessairement lieu, certaines conditions géométriques doivent être simultanément remplies. Elles le sont effectivement pour la benzophénone et il est vraisemblable qu'elles le sont également pour une molécule voisine comme l'acétophénone. La limite supérieure est donc 77 kcal/mole.

Remarquons que l'étude menée par PERSSON conduit à une conclusion identique. De plus, le résultat négatif obtenu en utilisant le benzaldéhyde comme inhibiteur permet de rabaisser à 71 kcal/mole la limite supérieure de l'énergie de l'état T_2 . Une valeur de l'ordre de 70 kcal/mole sera donc retenue.

222 - Discussion de l'énergie de T_2 .

SINGH et coll. ⁽⁵¹⁾ ont obtenu récemment, par photolyse par éclair le spectre d'absorption du premier état triplet T_1 conduisant à un second état triplet très voisin T_2 . L'écart d'énergie trouvé entre T_2 et T_1 est de l'ordre de 26 kcal/mole, valeur nettement supérieure à celle que nous proposons, environ 13 kcal/mole. Cependant

a) il y a levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie par suite de la présence de deux groupes carbonyles, les états excités sont donc dou-

blés et il existe en particulier deux états triplets T_2 , l'écart énergétique entre ces deux états étant de l'ordre de quelques kcal/mole (de l'ordre de 3 kcal/mole d'après les travaux de SIDMAN et Mc CLURE ⁽²⁾ et de 5,5 kcal/mole selon DRENT et KOMMANDEUR ⁽¹⁾ pour l'écart énergétique entre les deux états triplets T_1). Il est possible que par étude spectroscopique ou photochimique on atteigne l'un ou l'autre de ces deux niveaux.

- b) le coefficient d'extinction molaire de T_2 correspondant à la transition $T_1 \longrightarrow T_2$ est relativement faible (inférieur à $6000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$) ; la transition n'est donc pas totalement permise par la symétrie (une transition permise entre états triplets peut correspondre à des coefficients d'extinction de $100\,000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$). Pour que la transition puisse être observée, il faut une perturbation de la géométrie de T_2^0 par une vibration de symétrie différente. On ne peut donc pas observer la bande $O \rightarrow O$ et les premières raies observées correspondent sans doute à des transitions vers des niveaux vibrationnellement excités de T_2 .

En particulier, il est intéressant de comparer les travaux de SINGH et coll. à ceux de TSAI et CHARNEY ⁽⁵²⁾ sur la camphorquinone, de propriétés spectrophotométriques très voisines de celles du biacétylène : alors que dans le premier cas l'écart énergétique est de 26 kcal/mole, (par spectroscopie par éclair, en solution dans le tétrachlorure de carbone, il n'est que de 19,5 kcal/mole dans le second (par absorption directe dans T_1 ou T_2 en phase solide).

De plus, le spectre d'absorption réalisé par SINGH est limité dans la région des basses fréquences, ce qui peut conduire à une erreur par excès sur la valeur de l'énergie de T_2 .

L'absorption par la molécule de biacétylène dans le premier état triplet T_1 peut conduire, selon la longueur d'onde d'excitation, à la promotion de la molécule dans divers états triplets. Ainsi PORTER et WINDSOR ⁽⁵³⁾ ont observé la transition $T_1 \longrightarrow T_n$ où T_n est un état triplet de très haute énergie (environ 140 kcal/mole). Il est alors possible que

l'état triplet détecté par SINGH et coll. ne soit pas l'état triplet immédiatement supérieur à T_1 , la région correspondant à un écart énergétique de 13 kcal/mole n'ayant pas été étudiée.

Notre valeur de l'énergie de T_2 (environ 70 kcal/mole) et celle proposée par SINGH (environ 83 kcal/mole) ne sont donc pas a priori incompatibles.

223 - Nature de l'état T_2 .

Nous pouvons proposer deux types d'états triplets susceptibles d'être l'état T_2 détecté.

a) Triplet de l'hydrate

Il est possible que l'eau intervienne chimiquement dans le processus d'énolisation et que T_2 soit l'état triplet de l'hydrate ^3H . La population de T_2 par excitation en lumière ultra-violette serait alors réalisée par excitation de l'hydrate dans son état singulet ^1H suivie d'une transition inter-systèmes ($^1H \longrightarrow ^3H$).

Cependant, nous pouvons remarquer que :

- d'une part, l'énergie de T_2 n'est que de 70 kcal/mole, valeur inférieure à celle de l'état triplet de l'acétone (supérieure à 76 kcal/mole) ; l'acétone et l'hydrate sont des composés voisins dont l'énergie des états singulets, en particulier, sont équivalentes (cf. partie I, § 41),
- d'autre part, la photoénolisation peut intervenir en l'absence d'eau ou de méthanol (⁴⁵).

b) Second état triplet du biacétyl

T_2 peut être identifié avec le second état triplet du biacétyl $^3A_u^{II}$ ou $^3B_g^{I}$ ou II selon la nomenclature de DRENT et KOMMANDEUR (¹).

Remarque : forme "cis" du biacétyl :

Le biacétyl possède deux conformations, l'une "cis" et l'autre "trans".

La forme "trans" est plus favorable, en particulier, 95 % du biacétyl est sous cette forme en solution diluée dans le cyclohexane (⁵⁴). En solvant polaire, la forme "cis" peut être favorisée et il est possible que, dans l'eau, cette conformation soit de plus grande importance. Dans ces

conditions, l'excitation du biacétylène peut conduire à des états excités de conformation "cis" et en particulier l'état T_2 peut posséder cette conformation.

224 - Durée de vie de T_2 .

Soient Φ_0 le rendement quantique d'un processus photochimique ou photophysique et Φ le même rendement quantique en présence d'un inhibiteur D, de concentration (D). Des considérations cinétiques simples conduisent à l'expression

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + k_D \tau \quad (10)$$

où k_D est la constante de vitesse du processus de désactivation par D de l'état excité précurseur du phénomène considéré. τ est la durée de vie réelle de ce même état excité en l'absence d'inhibiteur.

La représentation graphique de Φ_0/Φ en fonction de (D) est une droite appelée communément "droite de STERN-VOLMER", droite qui permet d'évaluer la valeur de $k_D \tau$.

Nous avons tracé la droite de STERN-VOLMER correspondant à l'inhibition par la benzophénone de la photoénolisation du biacétylène excité dans son premier état singulet S_1 d'après les résultats obtenus par PERSSON ⁽⁴⁸⁾ (cf. figure 21). Cette droite conduit à une valeur de $k_D \tau$ de l'ordre de $1,5 \cdot 10^4$ l.mole⁻¹. Si on admet que le transfert est totalement efficace (processus contrôlé par la diffusion), k_D est de l'ordre de 10^{10} l.mole⁻¹.s⁻¹, ce qui conduit à une valeur de τ de $1,5 \cdot 10^{-6}$ s.

Nos propres résultats, par excitation du biacétylène dans son second état singulet conduisent dans le cas de l'inhibition par le naphthalène à une valeur de $2,5 \cdot 10^{-6}$ s.

Ces deux résultats sont en accord et confirment l'identité des états triplets détectés, précurseurs de la photoénolisation par excitation dans le premier ou second état singulet.

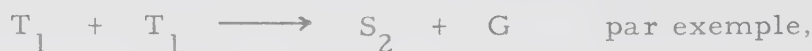
23 - Population de l'état triplet T_2 à partir de S_1 . Transition $S_1 \rightarrow T_2$.

Quand le biacétyle est excité dans son premier état singulet, il y a apparition de T_2 qui se manifeste par l'énolisation. Nous allons discuter dans ce chapitre le mécanisme de passage de S_1 à T_2 .

231 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée.

Le rendement quantique de photoénolisation est sensiblement indépendant de l'intensité lumineuse absorbée I_a , lors d'une excitation dans le premier ou ^{le}second état singulet (cf. figure 22).

Le processus de population de T_2 ne fait donc intervenir qu'une seule molécule excitée photochimiquement ; en particulier un processus du type



déjà proposé pour interpréter la photoénolisation par excitation dans S_1 (⁴⁸) (annihilation triplet-triplet) est incompatible avec un tel résultat expérimental.

En effet, dans le domaine de valeur de l'intensité absorbée (d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ à $1,5 \cdot 10^{-8}$ Einstein.l⁻¹.s⁻¹), si une annihilation triplet-triplet était à l'origine de T_2 , des considérations cinétiques simples conduiraient à une relation de proportionnalité entre $\Phi_{\text{énol}}$ et I_a . De plus, un tel processus ne pourrait rendre compte que dans une faible part de la population de T_2 .

Nous avons déterminé la durée de vie de l'état triplet T_1 par la technique d'excitation éclair décrite en annexe IV. Cette durée de vie est d'environ 10^{-4} s en solution aqueuse, valeur en accord avec celle proposée par ALMGREN (^{13bis}), $2 \cdot 10^{-4}$ s. La valeur maximale d'une constante de vitesse d'un processus par choc, contrôlé par la diffusion est, dans l'eau, de l'ordre de 10^{10} l.mole⁻¹.s⁻¹ selon la formule de DEBYE (³²). Dans ces conditions, il est possible d'estimer le rendement quantique maximal de formation de T_2 dans un tel processus. Dans les conditions expérimentales, ce rendement varie entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $6 \cdot 10^{-6}$ selon la valeur de

l'intensité lumineuse absorbée I_a . Ainsi, une participation notable de ce processus ne saurait avoir lieu aux faibles intensités lumineuses absorbées I_a , mais par contre, pourrait intervenir aux fortes valeurs de I_a .

Ce processus n'est donc pas à exclure totalement ; en particulier, le rendement quantique de photoénolisation dépend un peu de I_a ($\Phi_{\text{énol}} \approx k I_a^{0,1}$) ce qui peut être dû à une contribution faible du processus d'annihilation (de l'ordre de 5 %).

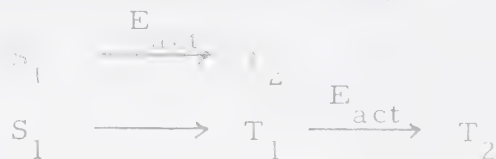
232 - Energie d'activation - Transition $S_1 \longrightarrow T_2$.

Sur le plan énergétique, l'état excité de départ, S_1 possède une énergie de 66 kcal/mole et celui d'arrivée, T_2 , une énergie de 70 kcal/mole. Il faut donc fournir de l'énergie à la molécule. Le problème était résolu dans l'hypothèse de l'annihilation triplet-triplet par la "condensation" de l'énergie de deux états excités sur une seule molécule. Une autre possibilité est l'apport d'énergie thermique.

On observe effectivement que la photoénolisation nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 5 à 6 kcal/mole dans le cas de l'excitation dans le premier état singulet alors que dans l'excitation dans le second état singulet cette énergie est quasiment nulle (cf. figure 23).

Cette activation n'intervient donc pas dans le processus d'énolisation à partir de T_2 mais dans les processus conduisant de S_1 à T_2 .

Deux processus peuvent être envisagés :



Le rendement en T_1 est très important (voisin de 100 %). Cependant, l'écart d'énergie entre les triplets est de l'ordre de 13 kcal/mole, valeur bien supérieure à celle trouvée expérimentalement *.

* la décomposition du biacétylène observée en phase gazeuse, à partir de T_1 avec une énergie d'activation de l'ordre de 14 kcal/mole (11) (55). pour - 1

La valeur expérimentale de l'énergie d'activation est par contre en accord avec le premier processus. L'hypothèse d'un tel processus est raisonnable : la constante de vitesse en serait

$$k_T = A \cdot e^{-E_{act}/RT}$$

où A, le facteur de fréquence pourrait être dans un cas favorable de l'ordre de 10^{13} s^{-1} . Le terme $e^{-E_{act}/RT}$ prend la valeur de 10^{-3} environ à la température ambiante d'où la valeur maximale de 10^{10} s^{-1} de la constante de vitesse.

Le processus $S_1 \longrightarrow T_2$ peut donc intervenir puisque la durée de vie de l'état S_1 est de l'ordre de 10^{-8} s (voir tableau I). De plus, en solution aqueuse, le rendement de la transition inter-systèmes $S_1 \longrightarrow T_1$ est estimé à $0,86 \pm 0,07$ par ALMGREN (¹³ bis), c'est-à-dire que la transition $S_1 \longrightarrow T_2$ a lieu avec un rendement compris entre 0,07 et 0,21, valeur compatible avec le rendement de formation d'énol (environ 0,005 à 0,010)*.

Remarque : cette énergie d'activation E_{act} de la photoénolisation par excitation dans le premier état singulet S_1 renseigne sur la désactivation vibrationnelle de S_1^V ; en effet, E_{act} est de 4,9 kcal/mole par irradiation à 405 nm et de 6,4 kcal/mole par irradiation à 365nm. Cet écart est probablement dû aux erreurs expérimentales ; en effet, on ne peut faire varier la température que dans un domaine très limité, de 10 à 30 °C environ. Si le processus $S_1^V \longrightarrow T_2$ était très rapide, l'excitation à 365nm aurait lieu avec une énergie d'activation nulle (l'énergie vibrationnelle est de l'ordre de 16 kcal/mole, elle est à peu près nulle par excitation à 405 nm). Ceci montre que dans les deux cas S_1^O est précurseur de T_2 ; en phase liquide S_1^V perd très rapidement son énergie vibrationnelle pour donner essentiellement S_1^O .

* remarquons que le rendement de la transition $S_1 \longrightarrow T_1$ est très voisin de l'unité dans les solvants inertes (hydrocarbures). La particulière importance de la formation d'énol dans l'eau peut être attribuée à une efficacité plus élevée de la transition $S_1 \longrightarrow T_2$ qui est alors compétitive avec la transition $S_1 \longrightarrow T_1$.

233 - Inhibition par l'alcool isopropylique et par l'éther diéthylique.

Dans le but de vérifier que T_2 n'est pas issu de T_1 , nous avons essayé d'inhiber sélectivement T_1 , sans affecter T_2 et la photoénolisation.

Une telle expérience est très délicate. En principe, en se fondant sur les durées de vie différentes des deux états triplets ($\tau_{T_2} \simeq 10^{-2} \tau_{T_1}$), un désactivant par transfert d'énergie peut, dans un domaine choisi de concentration, inhiber sélectivement T_1 . La comparaison de l'inhibition de la phosphorescence et de la photoénolisation peut permettre alors d'exclure la participation de T_1 à la photoénolisation. Nous avons préféré cependant des désactivants chimiques qui permettent de travailler à des concentrations plus importantes et d'éviter ainsi les perturbations dues aux traces d'oxygène. L'alcool isopropylique et l'éther diéthylique ont donné des résultats satisfaisants * (cf. figure 24 et figure 24 bis).

L'inhibition de la phosphorescence est nettement plus importante que celle de la photoénolisation. Or, si T_2 provenait de T_1 , l'inhibition de la photoénolisation serait au moins aussi importante que celle de la phosphorescence. Ce résultat est donc en accord avec l'existence de la transition $S_1 \longrightarrow T_2$.

Ceci est de grande importance en ce qui concerne la sensibilisation par transfert entre triplets de la photoénolisation du biacétyl, la présence d'énol indique que T_2 est obtenu, indépendamment de la formation éventuelle de T_1 .

Remarque : une autre méthode consisterait à sensibiliser exclusivement T_1 . L'apparition de phosphorescence et l'absence d'énol vérifierait l'absence de la transition $T_1 \longrightarrow T_2$. Cependant, une telle expérience n'est pas possible réaliser car le sensibilisateur de T_1 serait également un désactivant

il n'est pas possible de savoir a priori si ces désactivants sont susceptibles d'être plus efficaces sur T_1 que sur T_2 , en effet, contrairement aux désactivations "physiques" par transfert d'énergie, ces désactivations "chimiques" dépendent à la fois de la durée de vie et de l'énergie du triplet considéré et, en particulier, si τ_{T_2} est plus court que τ_{T_1} , l'énergie de T_2 contre est supérieure à T_2 celle de T_1 .

puissant de T_2 .

24 - Excitation du biacétyle dans son second état singulet S_2 .

L'excitation du biacétyle dans S_2 s'accompagne d'une excitation parasite de l'hydrate présent dans la solution. Ceci conduit à proposer un rendement quantique apparent de photoénolisation, relatif à l'intensité absorbée globale.

L'hydrate peut intervenir dans la formation d'énol

- soit comme source d'un photoproduit énolique,
- soit en participant à la population de l'état T_2 .

241 - Photolyse de l'hydrate.

L'étude de la photolyse de l'acétone en solution aqueuse, développée en annexe III, montre que l'hydrate, produit voisin de l'acétone, pourrait donner naissance à un photoproduit énolique dicétonique homologue de l'acétylacétone, de formes probables *



L'acétylacétone est, en grande partie, sous forme dicétonique (environ 84 % en solution aqueuse) du fait d'une stabilisation intermoléculaire par liaisons hydrogène. En milieu basique, seule la forme énoate subsiste, ce qui conduit à une augmentation importante du coefficient d'extinction molaire maximal (dans le rapport de 1 à 11 environ contre 1 à 1,6 dans

* dans le cas de l'acétone, l'acétylacétone apparaît par recombinaison des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ (provenant de la coupure de type NORRISH I) et $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ (provenant de l'abstraction d'un atome d'hydrogène à la molécule d'acétone).

Dans le cas de l'hydrate, il y a ambiguïté. En effet, il existe deux homologues du radical $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ qui sont



et deux homologues du radical $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ qui sont



L'intervention du radical $\text{CH}_3\text{COC}(\text{OH})_2\text{CH}_2\cdot$ peut être exclue car il ne peut pas conduire à la formation, par recombinaison radicalaire, d'une β -dicétone.

le cas de la forme énolique du biacétyle).

L'irradiation du biacétyle dans son second état singulet (et donc de l'hydrate) à 254 nm ou à 313 nm, conduit à la formation d'un produit possédant les mêmes propriétés spectrophotométriques vis-à-vis du pH que celles du produit formé par l'excitation spécifique du biacétyle dans son premier état excité singulet S_1 .

La présence, dans une importante proportion, d'une dicétone du type (I) ou (II) n'est pas compatible avec les propriétés spectrophotométriques observées. En effet, la forme dicétonique est ici encore plus favorable que la forme énolique car il existe une stabilisation intramoléculaire par liaisons hydrogènes (cette stabilisation n'a pas lieu dans le cas de la forme dicétonique de l'acétylacétone mais uniquement dans le cas de la forme énolique). Dans ces conditions, on devrait observer un effet du pH au moins aussi marqué sur le produit énolique formé par irradiation à 254 nm ou à 313 nm de la solution de biacétyle que sur l'acétylacétone.

Notons également qu'il n'apparaît pas d'influence nette de la température sur le rendement quantique de photoénolisation par irradiation à 313 nm. La formation d'acétylacétone, par contre, dans la photolyse de l'acétone, s'accompagne d'une énergie d'activation importante : de l'ordre de 9 kcal/mole (cf. annexe III).

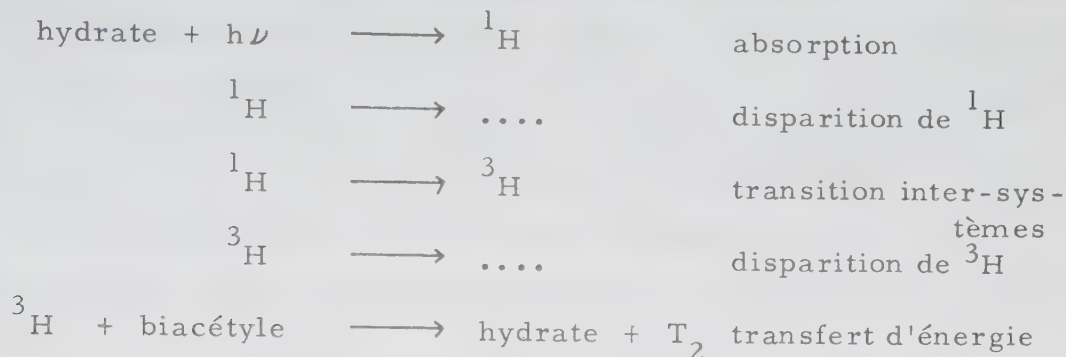
En conclusion, il est peu probable que l'hydrate intervienne par la formation d'un photoproduit énolique homologue de l'acétylacétone *.

242 - Population de T_2 par irradiation à 313 et 254 nm.

L'hydrate peut jouer un rôle de sensibilisateur de la photoénolisation en réalisant la population de l'état T_2 par un transfert d'énergie

un tel processus reste possible mais ne représente qu'une faible part du produit énolique formé. Remarquons par ailleurs que, dans le cas de l'acétone, le rendement quantique de formation d'acétylacétone est faible, environ 0,02, ce qui indique qu'un tel processus est peu efficace.

électronique selon les processus suivants où ^3H et ^1H désignent les molécules d'hydrate excitées respectivement dans les états singulet et triplet :



ce dernier processus peut sans conséquences du point de vue cinétique entrer en compétition avec le processus suivant :



Ainsi, les processus de transfert entrent en compétition avec le processus de disparition de l'état triplet ^3H et sont favorisés par l'augmentation de la concentration en biacétyl. La quantité de biacétyl mise en solution étant faible (inférieure à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$), le rapport des concentrations en hydrate et en biacétyl "libre" ne dépend pas de la quantité de biacétyl dissous. Ceci a deux conséquences :

- d'une part, la proportion d'intensité lumineuse absorbée par l'une et l'autre espèces (biacétyl "libre" et hydrate) n'est pas affectée,
- d'autre part, la concentration en biacétyl dans la solution est proportionnelle à la quantité de biacétyl dissous.

Dans l'hypothèse d'un transfert d'énergie, l'augmentation de la concentration en biacétyl conduit donc à une augmentation du rendement quantique de population de T_2 et par suite de formation d'énol.

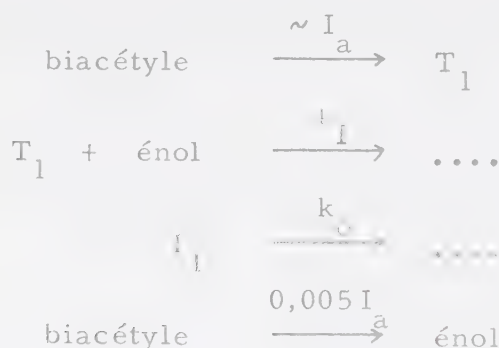
Remarquons que l'extrapolation à concentration nulle de biacétyl donne une valeur non nulle de $\Phi_{\text{énol}}$. Ce résultat indique qu'en l'absence de sensibilisateur, il apparaît de l'énol. Il existe donc un processus de population directe, par transition inter-systèmes, de T_2 à partir de S_2 .

25 - Extinction de la phosphorescence.

L'extinction de la phosphorescence au cours du temps a déjà été l'objet de diverses études en phase gazeuse [⁽⁴⁴⁾ par exemple] et plus récemment en phase liquide (⁴⁸) où cet effet inhibiteur est attribué à la forme énolique du biacétyle.

Il est peu probable que l'énol soit le principal inhibiteur, en effet, l'acétylacétone, aux propriétés voisines sous sa forme énolique, inhibe la phosphorescence du biacétyle avec une constante d'inhibition, relative à la forme énolique, de $10^5 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (cf. figure 24 ter, la représentation de la droite de STERN-VOLMER relative à cette inhibition). Cette valeur est très différente de celle, $5 \cdot 10^7 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, proposée pour la forme énolique du biacétyle.

Par ailleurs, la valeur de la constante d'inhibition par l'énol, $5 \cdot 10^7 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la durée de vie naturelle de T_1 , $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ et le rendement quantique d'énolisation par excitation dans S_1 , 0,005, permettent d'évaluer la concentration maximale stationnaire en énol lorsque la vitesse d'apparition de l'énol est égale à la vitesse de consommation de l'énol par désactivation de T_1 . Les processus suivants schématisent le phénomène :



la quasi stationnarité des espèces T_1 et énol permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 I_a &= [k_I (\text{énol}) + k_d] (T_1) \\
 0,005 I_a &= k_I (\text{énol}) (T_1)
 \end{aligned}$$

Cette valeur de la concentration maximale d'énol, de l'ordre de 3.10^{-7} mole/l est de plus obtenue par excès car il peut également se produire une inhibition sur T_2 .

Expérimentalement, on peut atteindre une concentration maximale d'énol de l'ordre de 5.10^{-4} mole/l, ce qui est largement supérieur à la valeur calculée à partir de la constante d'inhibition. La valeur de cette constante est trop élevée, l'énol n'est donc pas un inhibiteur efficace de T_1 .

Il existe donc un autre produit de photolyse, puissant inhibiteur de T_1 et sans doute également de T_2 .

CONCLUSION.

La photoénolisation du biacétylène en solution aqueuse intervient à partir d'un second état triplet T_2 dont l'énergie est de l'ordre de 70 kcal/mole. Cet état triplet est peuplé à partir de l'état singulet S_1 par une transition inter-systèmes endothermique. L'excitation de la solution aqueuse de biacétylène dans le domaine d'absorption du deuxième état singulet S_2 conduit à une population de l'état T_2

- d'une part, par transition inter-systèmes issue du second état singulet S_2 ,
- d'autre part, par un processus bimoléculaire où l'hydrate, présent dans la solution, après absorption parasite, joue le rôle de sensibilisateur.

La forme énolique du biacétylène formée photochimiquement est susceptible de réaliser la désactivation du premier état triplet T_1 . Cependant, ce composé n'apparaît pas être le principal responsable de l'extinction de l'émission de phosphorescence au cours du temps d'irradiation en solution aqueuse.

P A R T I E III

INTERACTION ENTRE ETATS EXCITES DU
BIACETYLE ET OXYGENE

· · · · ·

INTRODUCTION.

Les interactions entre états excités électroniques de composés organiques et oxygène ont déjà fait l'objet de nombreux travaux [cf. par exemple ⁽⁵⁷⁾]. L'oxygène peut réaliser une désactivation physique des états excités électroniques, singulet ou triplet, ou réagir chimiquement avec ceux-ci.

Dans le cadre de l'étude des processus primaires photophysiques et photochimiques du biacétylène, nous nous sommes intéressés à l'étude de la désactivation par l'oxygène des états excités du biacétylène. Ainsi, dans une partie A, nous discutons des mécanismes d'interaction entre l'oxygène et les états excités du biacétylène. Dans une partie B, qui concerne la photo-oxydation du biacétylène en solution dans les hydrocarbures saturés, nous précisons les processus chimiques de désactivation des états excités par l'oxygène.

Par ailleurs, la détermination du mécanisme de photo-oxydation permet de définir la nature des processus impliqués dans l'amorçage photochimique de réactions radicalaires en chaînes réalisé quand le biacétylène est excité, en présence d'oxygène, dans son premier état singulet. Cette technique d'amorçage photochimique a été mise au point au laboratoire et appliquée à l'amorçage d'oxydations radicalaires en chaînes d'aldéhydes ⁽⁵⁶⁾ .

P A R T I E I I I A

ETUDE CINETIQUE DE LA DESACTIVATION
DES ETATS EXCITES DU BIACETYLE PAR L'OXYGENE

-:-:-:-:-

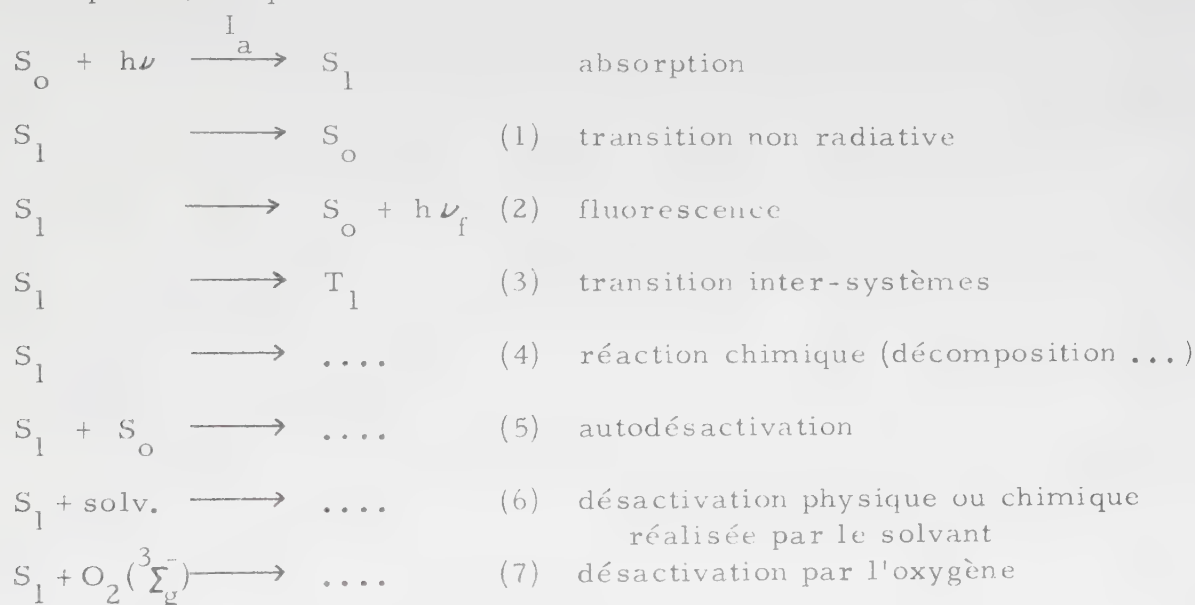
1 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONSTANTES DE VITESSE DES PROCESSUS DE DESACTIVATION DES ETATS EXCITES DU BIACE-TYLE PAR L'OXYGENE.

11 - Désactivation de l'état singulet S_1 .

L'irradiation du biacétylène à des longueurs d'onde comprises entre 330 et 475 nm conduit à la promotion de la molécule dans son premier état singulet S_1 . La détermination de l'intensité de l'émission de fluorescence issue de S_1 permet d'atteindre, à un facteur multiplicatif près, la concentration stationnaire en état singulet et donc d'effectuer une étude cinétique des interactions physiques ou chimiques entre S_1 et O_2 .

111 - Durée de vie de l'état singulet S_1 .

L'excitation du biacétylène dans son premier état singulet conduit, a priori, aux processus suivants :



Dans ce schéma cinétique, les symboles suivants représentent :

S_0 : l'état fondamental du biacétylène,

S_1 : le premier état singulet excité,

T_1 : le premier état triplet.

En l'absence d'oxygène, la durée de vie τ_c de l'état singulet S_1 s'exprime par la relation

$$\frac{1}{\tau_S} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 (S_o) + k_6 (\text{solvant})$$

τ_S , en phase gazeuse ou en phase liquide, conserve la même valeur ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ :

$$\tau_S = 10^{-8} \text{ s}$$

Le solvant utilisé (benzène) et le biacétyle lui-même (concentration de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$) n'ont donc aucune action sur S_1 .

Dans le présent travail, nous utiliserons comme solvant des hydrocarbures saturés. Comme le benzène, ces solvants sont pratiquement inertes vis-à-vis de S_1 . Par ailleurs, nous considérons une concentration en biacétyle égale à $5,65 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ n'entraînant pratiquement pas d'auto-désactivation.

Ainsi, la durée de vie naturelle de S_1 , τ_S , est pratiquement égale à :

$$\tau_S = [k_1 + k_2 + k_3 + k_4]^{-1} \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

112 - Droite de STERN-VOLMER.

Si Φ_F^o et Φ_F représentent les rendements quantiques de fluorescence du biacétyle en l'absence d'oxygène et en présence d'oxygène, toutes autres choses égales par ailleurs, l'analyse du mécanisme cinétique présenté au § 111 conduit à l'expression suivante :

$$\frac{\Phi_F^o}{\Phi_F} = 1 + k_7 \tau_S (O_2)$$

La pente de cette droite de STERN-VOLMER permet d'atteindre la valeur de k_7 connaissant τ_S .

113 - Méthodes expérimentales.

- Dans une première technique, la solution de biacétyle est soigneusement dégazée dans une cellule spéciale dont le plan est représenté sur la figure 26 : le dégazage a lieu par pompages successifs sur

la solution, placée dans le compartiment de droite, gelée puis ramenée à la température ambiante. La solution est ensuite transvasée dans le compartiment de gauche constitué par une cellule de fluorescence à faces perpendiculaires.

Après mesure de Φ_F^0 dans le spectrofluorimètre, l'oxygène est admis sous une pression * donnée dans la cellule. Après agitation de la solution, Φ_F est mesuré. La concentration en oxygène dans la solution est déterminée à partir des données bibliographiques (^{46 a})* * et à partir de la loi de HENRY.

- Dans une seconde technique, la cellule est constituée par un tube épais en "PYREX" directement relié par un raccord souple à un cylindre à oxygène. Le gaz pur peut alors être admis à des pressions allant jusqu'à 11 atm. * * *. Dans ce cas, le dispositif expérimental ne permet pas de dégazer la solution de départ.

114 - Résultats expérimentaux.

Le tableau V rassemble les résultats expérimentaux concernant la désactivation par l'oxygène de S_1 dans divers solvants ou les symboles suivants représentent :

* mesurée avec un manomètre à mercure.

* * le volume de la phase liquide (5 cm^3) est sensiblement vingt fois plus faible que celui de la phase gazeuse. Pour une pression atmosphérique d'oxygène pur $[(O_2) = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1} \text{ dans la phase gazeuse}]$, la concentration de l'oxygène en solution est de $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$. On peut donc négliger la diminution de la pression d'oxygène gazeux dans la cellule (1 % environ) après dissolution.

* * * cette technique permet d'atteindre des concentrations en oxygène plus fortes mais avec une précision absolue plus faible. La lecture de la pression est effectuée à l'aide d'un manomètre de BOURDON dans cette seconde technique.

TABEAU V

Détermination de la constante k_7

solvant	η_{cp}^*	Φ_F	$k_7 \zeta_S$	$10^{-10} k_7$ l. mole ⁻¹ . s ⁻¹	$1 + \frac{\sigma}{\sqrt{2} \zeta_S}$	$10^{-10} k_d$ l. mole ⁻¹ . s ⁻¹			γ
						STOKES- EINSTEIN	WILKE & CHANG	GIERER & WIRTZ	
hexane	0,31	0,839	11,7 (a)	0,12	1,052	3,6	5,0	6,1	0,024
heptane	0,40	0,845	12,2 (a)	0,12	1,059	2,6	4,2	4,5	0,032
			9,6 (b)						
nonane	0,68	0,850	13,5 (a)	0,13	1,077	1,6	2,8	2,7	0,056
décane	0,87	0,825	18,2 (a)	0,18	1,088	1,2	2,4	2,2	0,095
			15,6 (b)						
cyclohexane	0,93	0,849	13,3 (a)	0,13 **	1,090	1,1	2,2	1,8	0,075
dodécane	1,42	0,814	16,9 (a)	0,17	1,112	0,78	1,6	1,2	0,140
tridécane	1,76	0,865	17,9 (a)	0,18	1,125	0,63	1,4	1,1	0,18
tétradécane	2,19	0,849	17,5 (a)	0,17	1,139	0,52	1,1	0,83	0,21

(a) : pression d'oxygène comprise entre 0 et 1 atm.,

(b) : pression d'oxygène comprise entre 0,20 et 11 atm.

* ces viscosités mesurées à 22°C sont relatives à l'alcane linéaire (⁴⁶ b). Les solvants utilisés sont, excepté l'hexane, l'heptane et le cyclohexane des mélanges d'alcane de même masse molaire dont nous ne connaissons pas exactement le titre. Les valeurs de ces viscosités apparaissent donc légèrement erronées par défaut.

* ALMGREN (¹³ bis) rapporte une valeur de $\frac{\Phi_F}{\zeta_S}$ de 1,06 pour une solution aérée. Ceci correspond à une valeur de k_7 de l'ordre de 3.10^9 l. mole⁻¹. s⁻¹, valeur supérieure à celle que nous proposons mais relative à un seul point expérimental.

- $k_7 \tau_S$: la pente de la droite de STERN-VOLMER (cf. figure 27),
 Φ_F : le rendement quantique d'émission de fluorescence exprimé à un facteur multiplicatif près, en l'absence d'oxygène,
 η : la viscosité du solvant,
 k_d : la constante de vitesse d'un processus bimoléculaire contrôlé par la diffusion.

τ_S garde pratiquement la même valeur car Φ_F varie très peu quand on change de solvant ($\Phi_F = k_2 \tau_S$). L'absence de liaisons hydrogène ou d'associations polaires entre solvant et biacétyle permet d'assurer l'invariance de la constante de vitesse du processus de fluorescence.

12 - Désactivation par l'oxygène de l'état triplet T_1 .

La transition inter-systèmes $S_1 \longrightarrow T_1$ permet de peupler le premier état triplet du biacétyle avec un rendement voisin de 100 % (¹⁹), même en présence d'oxygène (pour une pression d'oxygène surmontant la solution de 1 atm, l'inhibition de la fluorescence est voisine de 0,15). L'état triplet se désactive en partie par phosphorescence [rendement quantique voisin de 6 % (cf. tableau I)]. L'étude cinétique de la désactivation de T_1 par O_2 est donc réalisée par la mesure des variations du rendement quantique de phosphorescence.

121 - Détermination de la durée de vie de l'état triplet T_1 .

La désactivation de T_1 par O_2 apparaît être très efficace puisque, en solution dans le benzène, la constante de vitesse du processus est de $5 \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. alors que la durée de vie de T_1 est comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} s (¹⁵) (¹⁸). Ainsi, pour obtenir une désactivation mesurable, il est nécessaire de travailler avec des concentrations en oxygène inférieures à $10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$. Dans ces conditions, la désactivation de S_1 par O_2 est inférieure ou égale à 0,01 %.

La technique utilisée pour l'étude de l'inhibition de la fluorescence ne peut pas être mise en œuvre car le phénomène est perturbé par la consommation photochimique de l'oxygène. Pour pallier cette difficulté, nous avons mis en application une technique d'excitation par éclair, mettant en

jeu un nombre de photons réduit. La source lumineuse du spectrofluorimètre est alors remplacée par un tube à décharge réalisant l'éclair. La mesure de l'intensité de la phosphorescence au cours du temps est effectuée à l'aide d'un oscilloscope.

On trouvera en annexe IV la description de cet appareillage. La lecture de la trace sur l'écran de l'oscilloscope (cf. figure 56 bis) permet d'atteindre directement la valeur de la durée de vie τ_T de l'état triplet : cette trace représente la variation de l'intensité de phosphorescence I_p en fonction du temps t selon la loi :

$$\frac{I_p}{I_p^0} = e^{-\frac{t}{\tau_T}}$$

I_p^0 est l'intensité de phosphorescence mesurée à un temps arbitrairement choisi $t = 0$.

122 - Droite de STERN-VOLMER.

L'expression précédente, présentée au § 112, de la droite de STERN-VOLMER s'écrit alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_T} + k_8 (O_2)$$

τ_T est la durée de vie de T_1 en l'absence d'oxygène et τ cette même grandeur en présence d'oxygène de concentration (O_2) ,

k_8 est la constante de vitesse du processus de désactivation (8) de T_1 par O_2 :



On trouvera sur la figure 28 une droite expérimentale typique.

123 - Résultats expérimentaux.

Le tableau VI rassemble les résultats expérimentaux relatifs à la désactivation par l'oxygène de T_1 . Dans ce tableau, les symboles suivants représentent :

η : la viscosité du solvant,

k_8 : la constante de vitesse du processus de désactivation de T_1 par O_2 ,

τ_T : la durée de vie naturelle de T_1 en l'absence d'oxygène.

solvant	η_{cp}	τ_T μs	$10^{-10} k_8$ $l. mole^{-1} . s^{-1}$	$10^{-10} k_d$ moyen $l. mole^{-1} . s^{-1}$	γ
hexane	0,31	615	0,33	4,9	0,067
heptane	0,40	615	0,27	3,7	0,073
décane	0,87	59	0,35	1,9	0,18
dodécane	1,42	250	0,33	1,2	0,28
hexadécane	3,07	80	0,33	0,55	0,60

TABLEAU VI

13 - Désactivation de l'état S_2 .

Comme nous l'avons montré dans la partie I, S_2 se désactive essentiellement par la transition non radiative



Il apparaît donc possible d'étudier la désactivation de S_2 par O_2 en s'attachant à l'émission de fluorescence de S_1 : désignons par Φ_F^2 et Φ_F^1 les rendements quantiques d'émission de fluorescence (issue de S_1) par excitation du biacétylène, respectivement dans S_2 et S_1 et par φ_c le rendement de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$. Ainsi :

$$\Phi_F^2 = \varphi_c \Phi_F^1$$

En l'absence d'oxygène, $\varphi_c = 1$

En présence d'oxygène, la désactivation de S_1 entraîne les diminutions simultanées de Φ_F^2 et Φ_F^1 . Nous pouvons toutefois atteindre la désactivation de S_2 seul en considérant le rapport :

$$\varphi_c = \frac{\Phi_F^2}{\Phi_F^1}$$

dans lequel la désactivation de S_1 par O_2 disparaît.

Expérimentalement, nous considérons les intensités de fluorescence I_F^2 et I_F^1 mesurées respectivement par excitation du biacétylène dans S_2 (excitation à 290 nm) et S_1 (excitation à 380 nm). Ces valeurs sont proportionnelles à Φ_F^2 et Φ_F^1 , leur rapport sera donc proportionnel à φ_c .

La figure 29 représente les variations de I_F^2/I_F^1 en fonction de (O_2) , le solvant utilisé étant le décane*. Le rapport I_F^2/I_F^1 n'est pratiquement pas modifié quand (O_2) croît de 0 à 0,1 mole.l⁻¹.

Il apparaît donc que S_2 n'est sensiblement pas affecté par l'oxygène.

Remarque : si nous désignons par k_c la constante de vitesse du processus de transition de S_2 vers S_1 et k_D la constante de vitesse du processus de désactivation de S_2 par l'oxygène, on peut montrer que ** :

$$\varphi_c = \frac{k_c}{k_c + k_D(O_2)}$$

Il apparaît dans nos conditions expérimentales que

$$k_D(O_2) \ll k_c$$

Ce résultat est en accord avec les très faibles durées de vie accordées aux états excités supérieurs [de l'ordre de 10^{-12} s (29)]. En effet, dans ces conditions, le terme $k_D(O_2)$ n'est au plus que de 2.10^9 s⁻¹*** pour une con-

* cette expérience a été réalisée dans la cellule en "PYREX" décrite au § 113. La pression d'oxygène surmontant la solution atteignant 11 atm. L'irradiation dans S_2 est réalisée à 290 nm, limite de transparence du "PYREX".

** sachant que le processus $S_2 \xrightarrow{k_c} S_1$ rend pratiquement compte de toute la disparition de S_2 (cf. partie I), k_c^{-1} représente la durée de vie naturelle de S_2 .

*** si le processus d'inhibition de S_2 par O_2 correspond à un processus limité par la diffusion,

$$k_D = 2.10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (32).$$

centration en oxygène de $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$, ce qui est négligeable devant k_d ($k_d \simeq 10^{12} \text{ s}^{-1}$).

14 - Désactivation de l'état T_2 .

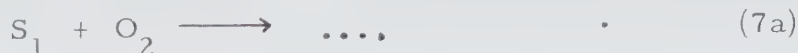
Nous ne donnons pas ici de résultats relatifs à cet état dont l'étude a fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire. En effet, T_2 n'a été mis en évidence que dans l'eau et dans les solvants non aqueux les manifestations de cet état ne sont plus accessibles.

2 - ANALYSE CINETIQUE DES PROCESSUS DE DESACTIVATION.

21 - Désactivation de l'état singulet S_1 .

L'inhibition d'un état singulet S_1 par O_2 peut, a priori, intervenir par des processus

- chimiques (donnant lieu à la formation de produits ou de radicaux libres) :



- physiques ⁽⁵⁷⁾ :



211 - Elimination du processus (7b).

Ce processus peut être considéré comme interdit car endothermique.

L'écart énergétique entre les états excités S_1 et T_1 du biacétyle est de 11 kcal/mole ⁽²⁾ alors que les écarts énergétiques entre $O_2(^1\Delta_g)$ et $O_2(^3\Sigma_g^-)$ d'une part, $O_2(^1\Sigma_g^+)$ et $O_2(^3\Sigma_g^-)$ d'autre part, sont respectivement de 22 et 38 kcal/mole ⁽⁵⁷⁾. Le milieu doit donc fournir au moins 11 kcal/mole ; cette énergie E_b intervient dans la mesure de la constante de vitesse du processus selon :

$$k_{7b} = k_0 e^{-\frac{E_b}{RT}}$$

où R , T et k_0 désignent respectivement la constante des gaz parfaits, la température absolue, un facteur préexponentiel.

Dans nos conditions, le terme exponentiel a une valeur voisine de 10^{-8} , ce qui impose pour une valeur expérimentale de k_{7b} de $10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ une valeur de $10^{17} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à k_0 . Or, la constante de vitesse maximale que l'on peut atteindre n'est que de $10^{12} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un transfert à longue distance ⁽⁵⁸⁾, le processus (7b) a donc, dans le cas du biacétyle, une importance négligeable.

Remarque : étant donné la grande efficacité que peut atteindre un transfert d'énergie à longue distance, un processus de transfert de ce type pourrait intervenir entre le biacétyl excité dans S_1 et un complexe biacétyl-oxygène présent en faible concentration. Toutefois, on constate qu'à une concentration de biacétyl vingt fois plus faible que celle correspondant aux résultats présentés dans le tableau V ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$), la constante de vitesse du processus reste du même ordre de grandeur (environ $3 \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Or, si un tel mécanisme avait lieu, on observerait une grande influence de la concentration en biacétyl, celle du complexe biacétyl-oxygène lui étant proportionnelle.

212 - Analyse d'un processus "par choc", limité par la diffusion.

Un processus de désactivation chimique a nécessairement lieu lors d'un choc entre le désactivant et l'espèce excitée ; il en est de même des processus de désactivation physique (7c) et (7d).

Un tel type d'inhibition nécessite la migration des deux espèces l'une vers l'autre et la constante de vitesse du processus dépend de la viscosité du milieu (lors d'un processus de désactivation à longue distance, la viscosité du solvant n'intervient pratiquement pas à des concentrations d'inhibiteur supérieures à $10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$).

2121 - Calcul de la constante de vitesse maximale k_d d'un processus de désactivation limité par la diffusion.

Si chaque choc entre désactivant D et espèce excitée E conduit à une désactivation, l'expression de k_d est représentée par la relation de Von SCHMOLUCHOWSKI ⁽⁵⁹⁾ :

$$k_d = \frac{4 \pi \sigma N \mathcal{D}}{1000} \left[1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\mathcal{D} \tau}} \right]$$

avec les symboles suivants :

$\sigma = r_D + r_E$: somme des rayons moléculaires du désactivant (r_D) et de l'espèce excitée (r_E),

N : nombre d'AVOGADRO,

$\mathcal{D} = \mathcal{D}_D + \mathcal{D}_E$: somme des coefficients de diffusion du désactivant et de l'espèce excitée,

τ : durée de vie de l'espèce excitée.

Le rayon moléculaire r peut être estimé par la relation de L. E. R. :

Le coefficient de microfriction f est donné par la relation

$$f = 0,16 + 0,40 \left(\frac{r_{\text{soluté}}}{r} \right)$$

Dans nos conditions expérimentales τ_S est voisine de 10^{-8} s⁽⁹⁾. Les estimations de σ (4,2 Å) et de $\mathcal{D}$ (variant de $6,6 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour l'hexane à $0,9 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le tétradécane) montrent que $\frac{\sigma}{\sqrt{\mathcal{D}\tau}}$ n'est pas négligeable devant l'unité.

Le tableau V rassemble les valeurs de la constante théorique k_d déterminée à partir des trois relations semi-empiriques de $\mathcal{D}$. On constate que les valeurs de k_d sont voisines mais que l'emploi de la relation de STOCKES-EINSTEIN conduit à des valeurs de k_d plus faibles que dans les deux autres cas. GORREL et DUBOIS⁽⁶⁰⁾ ont également observé cette différence et ont obtenu des valeurs expérimentales de la constante d'inhibition k_d supérieures à celles déterminées par cette relation. Nous considérerons donc que k_d varie approximativement, dans nos conditions expérimentales, de $5 \cdot 10^{10}$ l.mole⁻¹.s⁻¹ pour l'hexane à $0,9 \cdot 10^{10}$ l.mole⁻¹.s⁻¹ pour le tétradécane.

2122 - Analyse des résultats expérimentaux.

On constate que la valeur expérimentale de k_7 varie peu quand la viscosité du solvant augmente. k_7 apparaît être une fonction faiblement croissante de la viscosité η alors que le calcul d'une constante de η vitesse limitée par la diffusion conduit à une fonction décroissante de (fonction homographique).

Il faut noter toutefois que la diminution de la valeur de k_7 quand η diminue peut provenir d'une imprécision sur la détermination de la concentration en oxygène dans les solvants utilisés. Compte tenu de cette remarque, nous admettons que la constante de vitesse k_7 ne varie pratiquement pas avec la viscosité.

Comme nous l'avons vu plus haut, il n'est pas possible d'interpréter la désactivation des états excités du biacétylène par un processus de désac-

tivation "à longue distance" (qui, lui, est indépendant de η) ; il n'est pas non plus possible d'interpréter cette désactivation par un mécanisme élémentaire "par choc". En effet, si nous exprimons la constante de vitesse k_7 , dans un tel mécanisme par la relation :

$$k_7 = \gamma \cdot k_d$$

où γ désigne l'efficacité d'un choc, k_7 doit varier comme k_d en fonction de ($k_d \sim \eta^{-1}$).

Deux mécanismes peuvent, a priori, être proposés pour interpréter la stabilité de k_7 lorsque η varie :

- une interaction entre biacétylène et oxygène,
- une interaction entre le biacétylène, à l'état excité, et l'oxygène (ou un "effet cage").

a) interaction entre biacétylène et oxygène :

Dans un tel mécanisme, il existerait une interaction suffisamment forte entre le biacétylène dans l'état fondamental (S_0) et l'oxygène pour que la concentration en complexe ($S_0 \dots O_2$) ne soit pas négligeable devant celle de O_2 .



L'excitation d'une molécule de biacétylène en présence d'oxygène conduirait à une désactivation rapide de S_1 sans qu'intervienne la diffusion de O_2 (inhibition statique).

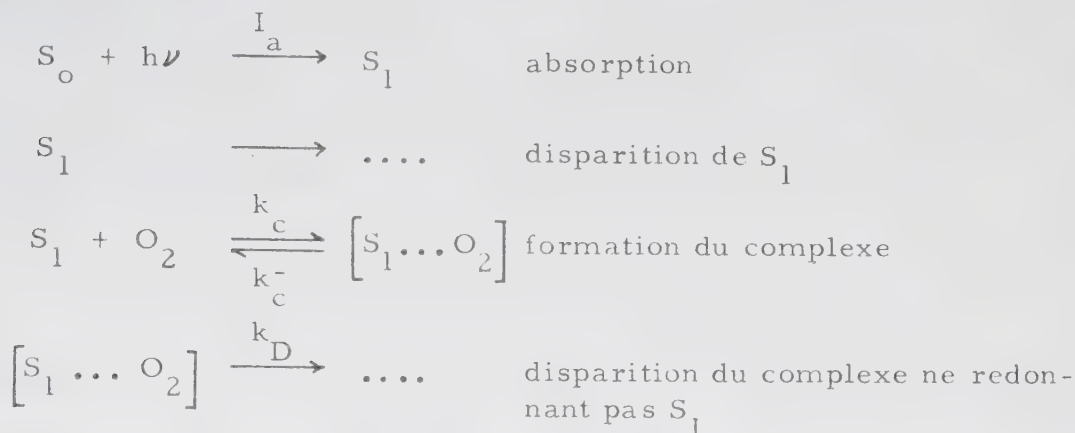
En fait, ce mécanisme peut être rejeté pour les raisons suivantes :

- la solubilité de O_2 dans les composés organiques est toujours voisine de 10^{-2} mole/l/atm. Dans les conditions où $p_{O_2} = 11$ atm, l'inhibition de la fluorescence du biacétylène est de l'ordre de 50 %. Il est possible, à partir de ces données, de calculer, dans l'hypothèse du mécanisme décrit ci-dessus, la solubilité de O_2 dans le biacétylène pur ; on obtient une valeur approximative de 1 mole/l/atm beaucoup trop élevée pour pouvoir être retenue.

- il n'y a pas de modification du spectre d'absorption * du biacétyl quand $(O_2) = 0,11 \text{ mole.l}^{-1}$. Or, la formation d'un complexe entre S_0 et O_2 devrait entraîner des perturbations des niveaux électroniques des molécules en interaction et, par suite, des spectres d'absorption.

b) formation d'un complexe entre S_1 et O_2 et "effet cage" :

La désactivation de S_1 par O_2 peut intervenir par les processus suivants :



La formation d'un complexe labile a déjà été proposée par NOYES ⁽⁶⁵⁾ pour interpréter les échanges isotopiques entre $^{16}O - ^{16}O$ et $^{18}O - ^{18}O$ en présence d'acétone excitée et plus récemment par KEARNS dans une étude théorique de la désactivation physique d'états excités par l'oxygène ⁽⁵⁷⁾.

La constante de vitesse apparente est alors exprimée par la relation :

$$k_7 = k_c \frac{k_D}{k_c^- + k_D} \quad [1]$$

Dans cette expression, les constantes de vitesse k_c et k_c^- dépendent de la viscosité. En effet, le processus de formation du complexe exige la migration des deux espèces S_1 et O_2 l'une vers l'autre, processus contrôlé par la diffusion. Si la relation de STOKES-EINSTEIN permet d'exprimer $\mathcal{D}$, constante de diffusion, alors k_c est inversement proportionnel à η , viscosité du solvant.

* l'étude du spectre d'absorption a été limitée pour des raisons pratiques à un domaine de longueurs d'onde supérieures à 290 nm. L'excitation correspond alors à la transition $S_0 \longrightarrow S_1$.

De plus, si K désigne la constante d'équilibre de formation de $[S_1 \dots O_2]$, on peut écrire :

$$K^* = \frac{k_c}{k_c^-}$$

et

$$k_7 = K \frac{k_D}{1 + \frac{k_D}{k_c^-}}$$

Deux cas limites peuvent se présenter :

- soit $k_D \gg k_c^-$

alors $k_7 \simeq k_c^-$ et $k_7 \sim \eta^{-1}$

- soit $k_D \ll k_c^-$

alors $k_7 \simeq K k_D$ et k_7 indépendant de η

Remarque : "effet cage" : ce phénomène peut être également observé en l'absence de complexe : en effet, la viscosité peut intervenir pour limiter le processus de rapprochement des deux espèces réactives mais elle intervient également pour en limiter l'éloignement. Ainsi, quand η augmente, le nombre de chocs diminue mais la durée des chocs augmente. Sur le plan formel, le phénomène est décrit d'une façon semblable en substituant aux constantes de vitesse k_c et k_c^- les constantes k_d et k_d^- relatives à la diffusion.

Dans ce modèle, on substitue au complexe entre S_1 et O_2 la formation d'une cage de solvant. Dans ces conditions, k_7 s'exprime par :

$$k_7 = k_d \frac{k_D}{k_d^- + k_D}$$

Dans les deux possibilités complexe $[S_1 \dots O_2]$ ou effet cage, on peut exprimer k_7 par

$$k_7 = \delta k_d$$

* K est indépendante de η , ce qui implique que k_c^- soit inversement proportionnel à η .

où γ désigne l'efficacité du choc.

Nous avons rassemblé dans le tableau V les différentes valeurs de γ obtenues en effectuant le rapport $\frac{k_7}{k_d}$. Ces valeurs, faibles devant l'unité, sont compatibles avec une valeur de k_7 peu dépendante de η :

$$k_d^- \gg k_D \quad \text{ou} \quad k_c^- \gg k_D$$

ce qui conduit à :

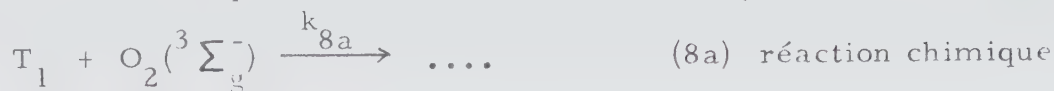
$$k_7 \simeq \frac{k_d}{k_d^-} k_D \quad \text{ou} \quad k_7 \simeq \frac{k_c}{k_c^-} k_D$$

expression indépendante de η .

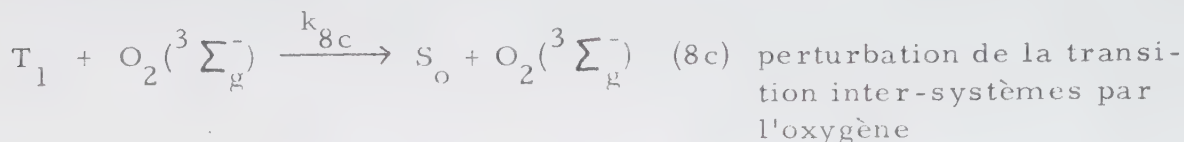
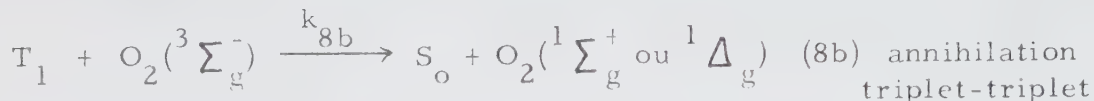
22 - Désactivation de l'état triplet T_1 .

Nous pouvons interpréter la désactivation de T_1 par O_2 par deux types de processus :

- soit de nature chimique :



- soit de nature physique :



avec $k_8 = k_{8a} + k_{8b} + k_{8c}$

Ces processus ont lieu à courte distance entre l'oxygène et la molécule excitée.

Analyse d'un processus physique par choc *.

Nous pouvons confronter, comme nous l'avons fait plus haut pour l'état singulet (§ 2122) l'hypothèse d'une désactivation par choc avec nos résultats expérimentaux.

Si l'on considère un simple "effet cage", il est possible de déterminer la valeur de l'efficacité du choc. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau VI indiquant que γ n'est plus petit devant un (de l'ordre de 0,60 dans l'hexadécane). Ce résultat est incompatible avec la valeur de la constante expérimentale k_8 , peu sensible à la viscosité (pour γ voisin de 1, on a $k_d^- \ll k_D$ et donc $k_8 \sim k_d$). Ce phénomène ne peut être alors interprété que par l'intervention d'un complexe entre l'état T_1 et l'oxygène (du type de celui décrit plus haut dans le cas du singulet). En effet, dans ces conditions, k_8 s'écrit :

* l'hypothèse d'une interaction entre l'oxygène et le biacétylène dans l'état fondamental $S_0 + O_2 \rightleftharpoons (S_0 \cdots O_2)$ est ici à exclure, comme dans le cas du singulet, et à plus forte raison puisque l'on considère des concentrations en oxygène 10^6 fois plus faibles.

$$k_8 = k_c \frac{k_D}{k_D + k_c^-}$$

la constante de vitesse de formation du complexe, k_c est supérieure à k_d ; en effet, la formation du complexe peut avoir lieu à une distance intermoléculaire σ supérieure à la distance σ_o correspondant à un choc où les orbitales externes des deux espèces se rejoignent, la probabilité de passage de l'oxygène à une distance σ est donc plus grande que celle correspondant à σ_o , soit $k_c > k_d$.

L'efficacité de la "rencontre" est alors $\gamma = k_8/k_c$, valeur inférieure à k_8/k_d qui peut alors être compatible avec une constante k_8 peu sensible à la viscosité.

Remarque 1 : dans le cas de l'inhibition de la fluorescence du pyrène par l'oxygène, BABONNEAU (^{65 bis}) a obtenu une valeur de la constante de vitesse de désactivation très supérieure à la valeur théorique correspondant à un choc simple. Ce résultat ne peut s'interpréter que si l'on considère une interaction entre l'état excité et l'oxygène à des distances supérieures à la distance calculée en supposant que les deux molécules sont des billes inertes (σ de l'ordre de $10 \text{ \AA}$).

Remarque 2 : la désactivation de l'état singulet peut procéder elle aussi par formation d'un complexe du même type que celui proposé dans le cas du triplet.

3 - NATURE DES PROCESSUS DE DESACTIVATION.

31 - Photo-oxydation du biacétyle.

La désactivation des états excités du biacétyle intervient partiellement par voie chimique. En effet, l'étude de la photo-oxydation de ce produit (voir partie III B) conduit à une estimation du rendement quantique de désactivation chimique supérieur à 33 %. Certains résultats anticipés de cette étude permettent d'obtenir des données sur les processus de désactivation. En particulier, l'un des produits de photo-oxydation, le peroxyde de biacétyle, peut être considéré comme directement issu des processus de désactivation : le rendement quantique de formation du peroxyde Φ_{Per} est alors proportionnel au rendement quantique de désactivation chimique Φ_c (cf. partie III B, § 31).

32 - Influence de la concentration d'oxygène.

Aux fortes pressions d'oxygène, on observe une légère augmentation du rendement quantique Φ_{Per} . La détermination de Φ_{Per} est assez imprécise * et nous ne donnons ici qu'un ordre de grandeur de la variation de ce rendement avec la pression d'oxygène soit :

$$\frac{\Phi_{\text{Per}} (P_{\text{O}_2} = 10 \text{ atm})}{\Phi_{\text{Per}} (P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm})} = 1,25 \quad \text{le solvant étant le décane.}$$

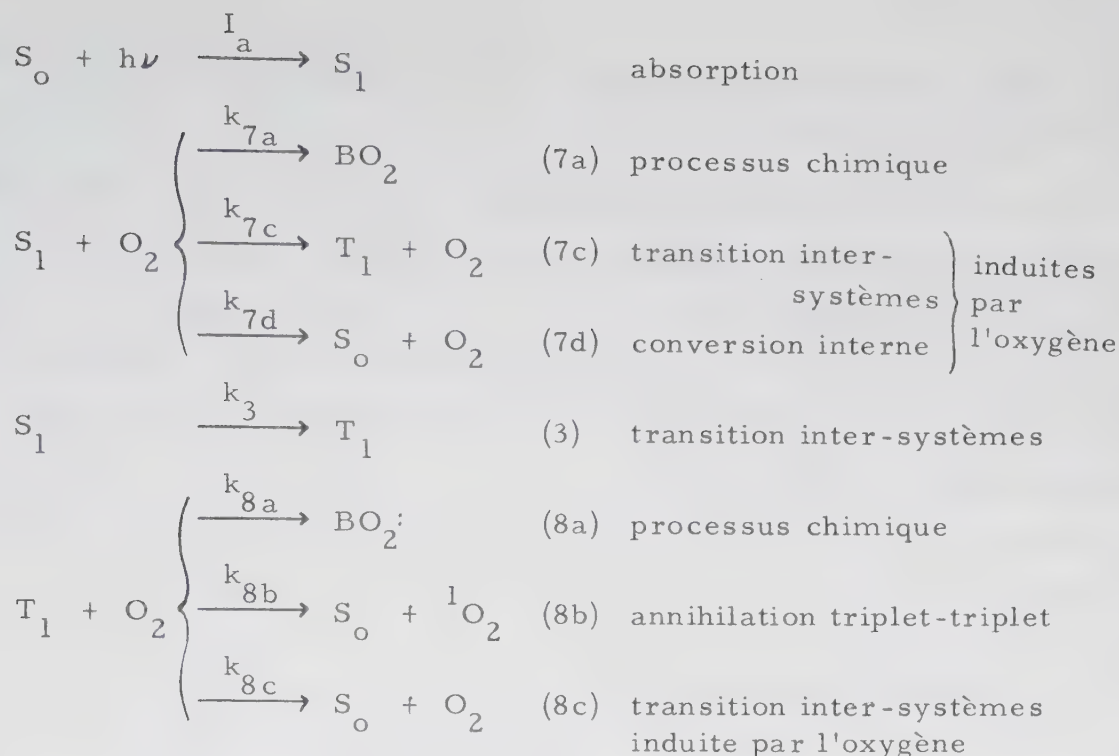
Analyse cinétique.

L'ensemble des résultats expérimentaux considérés est rassemblé dans le schéma cinétique suivant :

* ces expériences sont réalisées avec une cellule d'irradiation "haute pression représentée sur la figure 31. L'oxygène s'échappe dans l'atmosphère par un tube capillaire présentant une perte de charge importante. La pression d'oxygène surmontant la solution est celle lue sur la manomètre de BOURDON du cylindre. Deux causes importantes d'erreur peuvent intervenir dues à :

la mesure de la pression,

la dimension variable des bulles d'oxygène dans la solution irradiée, ce qui contribue à une variation de l'intensité absorbée I_a (la densité optique de la solution, de concentration $0,0565 \text{ mole.l}^{-1}$ étant de 0,6 pour une longueur de 1 cm qui représente le diamètre de la cellule).



$BO_2:$ représente le produit de réaction du biacétyl excité avec l'oxygène.

Le rendement quantique Φ_c des processus chimiques peut être alors exprimé par la relation suivante * :

$$\Phi_c = \frac{1}{k_3 + k_7(O_2)} \left[k_3 \frac{k_{8a}}{k_8} + (k_{7a} + k_{7c} \frac{k_{8a}}{k_8}) (O_2) \right] \quad [2]$$

avec $k_7 = k_{7a} + k_{7c} + k_{7d}$

et $k_8 = k_{8a} + k_{8b} + k_{8c}$

L'exploitation de nos résultats obtenus à haute pression n'est pas possible car elle nécessite la connaissance du rendement quantique Φ_c . Toutefois, cette valeur peut être estimée supérieure à 0,33 (voir plus loin partie III B, § 38) ; elle est en outre, par définition, inférieure à l'unité.

Nous ne donnons donc qu'une interprétation qualitative de ces résultats :

- l'augmentation de Φ_c avec la concentration en oxygène implique que S_1 donne lieu à un processus de désactivation chimique (7a) avec l'oxygène et que le rapport k_{7a}/k_7 est supérieur à k_{8a}/k_8 , c'est-à-dire que la

* nous vérifions dans l'étude de la photo-oxydation que l'oxygène singulet ne peut jouer aucun rôle chimique.

proportion de désactivation chimique de S_1 est supérieure à la proportion de désactivation chimique de T_1 ,

- le processus (7a) ne peut pas représenter à lui seul la désactivation de S_1 par l'oxygène sinon Φ_c serait trois fois plus élevé pour une pression de 10 atm que pour une pression de 1 atm alors que le rapport est voisin de l'unité ; les processus (7c) et (7d) interviennent donc pour une part importante dans la désactivation, mais il n'est pas possible, pour l'instant, de préciser leur importance relative,
- le rapport k_{8a}/k_8 est inférieur à l'unité sinon Φ_c serait une fonction décroissante de (O_2) .

33 - Inhibition par l'anthracène.

L'étude de la photo-oxydation indique que le peroxyde de biacétyl et l'anhydride carbonique sont des produits "primaires" directement issus de la désactivation chimique du biacétyl excité. L'inhibition de la formation de ces produits par l'anthracène résulte donc de la désactivation du biacétyl excité lui-même.

L'anthracène est un désactivant puissant de l'état triplet T_1 , donnant lieu à un processus de transfert d'énergie électronique par échange ⁽¹⁸⁾ :

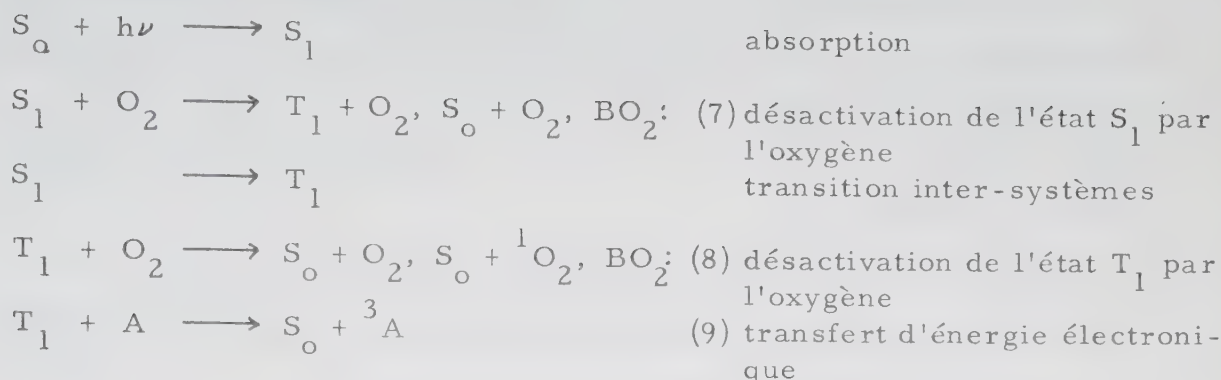


où A et ${}^3A$ représentent respectivement les états fondamental et excité triplet de l'anthracène.

Dans nos conditions expérimentales, l'anthracène n'est pas susceptible de réaliser une désactivation notable de l'état singulet S_1 (l'émission de fluorescence n'est pratiquement pas sensible à la présence d'anthracène dans les mêmes conditions de concentration). L'inhibition de la photo-oxydation, au stade primaire, a donc lieu spécifiquement au niveau de l'état triplet T_1^* . Le mécanisme de l'inhibition est donc décrit par le mécanis-

* on vérifie (cf. partie III B, § 21) que de l'oxygène singulet peut éventuellement apparaître au cours des processus primaires mais que ce produit est, dans les conditions expérimentales, inerte chimiquement. L'anthracène réagit facilement sur l'oxygène singulet mais ce phénomène n'intervient pas dans l'inhibition de la photo-oxydation du biacétyl.

me suivant :



Si nous désignons par φ_c^1 le rendement quantique de formation de BO_2 dans le processus (7) et par φ_c^3 le même rendement quantique de désactivation chimique dans le processus (8), le rendement quantique de désactivation chimique Φ_c s'écrit alors :

$$\Phi_c = \varphi_c^1 + \varphi_c^3 \frac{k_8(O_2)}{k_8(O_2) + k_9(A)} \quad [3]$$

où (A) désigne la concentration en anthracène.

Une expression analogue à celle de l'expression de la droite de STERN-VOLMER peut être alors écrite :

$$\frac{\Phi_c^0 - \varphi_c^1}{\Phi_c - \varphi_c^1} = 1 + \frac{k_9}{k_8(O_2)} \cdot (A) \quad [4]$$

où Φ_c^0 désigne le rendement quantique Φ_c en l'absence d'anthracène.

Il est nécessaire de connaître φ_c^1 pour représenter graphiquement cette expression. Cependant, φ_c^1 est suffisamment faible devant Φ_c pour qu'en première approximation le rapport Φ_c^0 / Φ_c varie linéairement en fonction de (A). Cette hypothèse sera justifiée ultérieurement.

Nous représentons sur la figure 32a la variation en fonction de (A) des rapports Φ^0 / Φ relatifs à la formation de peroxyde de biacétyle, d'anhydride carbonique et de méthanol ; dans cette expression, Φ^0 représente le rendement quantique de formation du produit en l'absence d'anthracène et Φ en présence de l'inhibiteur en concentration (A).

Ces expériences sont réalisées dans les conditions "standard" :
 concentration en biacétyle : $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$,
 concentration en oxygène : $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$,
 solvant : décane,
 température $\theta = 6^\circ\text{C}$,
 longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 405 \text{ nm}$.

La concentration maximale d'anthracène correspond à la saturation de la solution dans le décane ($5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$).

Les variations de Φ^0/Φ sont sensiblement linéaires, en accord avec une faible valeur de φ_c^1/φ_c^3 . La valeur de la pente de la droite peut être comparée à une valeur théorique : nous avons en effet déterminé (§ 123) la valeur de k_8 ($k_8 = 3,5 \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 20°C peu dépendant de la viscosité du solvant). BÄCKSTRÖM et SANDROS (¹⁴) ont estimé à $8 \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ la valeur de la constante k_9 à 20°C , le benzène étant le solvant ; la viscosité du benzène est alors de $0,65 \text{ cp}$. A 6°C , la viscosité du décane est de $1,4 \text{ cp}$ environ, ce qui conduit à une valeur de k_9 voisine de $3,7 \cdot 10^9 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Sachant que la concentration en oxygène (O_2) est de $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$, on peut montrer que

$$\frac{k_9}{k_8(\text{O}_2)} \simeq 105 \text{ l.mole}^{-1}$$

valeur compatible avec nos valeurs expérimentales, respectivement de 94, 124 et 85 l.mole^{-1} pour l'anhydride carbonique, le peroxyde de biacétyle et le méthanol.

La relation [4] peut être écrite différemment et fait apparaître le rapport φ_c^1/φ_c^3

$$\frac{\Phi_c^0}{\Phi_c^0 - \Phi_c} = \left[1 + \frac{\varphi_c^1}{\varphi_c^3} \right] \cdot \left[1 + \frac{k_8(\text{O}_2)}{k_9(\text{A})} \right] \quad [4']$$

Nous rapportons sur la figure 32b les variations de $\Phi_{\text{CO}_2}^0 / (\Phi_{\text{CO}_2}^0 - \Phi_{\text{CO}_2})$ en fonction de l'inverse de la concentration en anthracène $(A)^{-1}$. Cette variation est linéaire et l'extrapolation à $(A)^{-1}$ nul conduit à une valeur voisine de l'unité, ce qui correspond à un rapport $\varphi_c^1 / \varphi_c^3$ petit devant l'unité.

Ainsi, pour une concentration en oxygène de 10^{-2} mole.l⁻¹, dans le décane, les processus chimiques proviennent essentiellement de l'état triplet *.

L'expression [2] de Φ_c peut être alors écrite en négligeant k_{7a} :

$$\Phi_c = \frac{k_3 + k_{7c}(\text{O}_2)}{k_3 + k_7(\text{O}_2)} \cdot \frac{k_{8a}}{k_8} \quad [2']$$

34 - Influence de la viscosité.

La figure 32 représente les variations de Φ_{Per} , rendement quantique de formation de peroxyde de biacétyle, en fonction de la viscosité η d'une série de solvants (hydrocarbures saturés considérés comme identiques du point de vue réactivité chimique).

Remarquons que la concentration en oxygène est de l'ordre de 10^{-2} mole.l⁻¹ dans l'ensemble de ces solvants, mais peut varier autour de cette valeur d'un solvant à l'autre. Cet effet de concentration peut cependant être considéré comme négligeable puisque, comme nous l'avons montré plus haut, la concentration en oxygène a peu d'influence sur la désactivation chimique des états excités. En effet, lorsque la concentration en oxygène augmente de 10^{-2} à 10^{-1} mole.l⁻¹, Φ_{Per} augmente d'en-

* il serait intéressant de répéter cette même expérience à fortes concentrations d'oxygène où la désactivation de l'état singulet est plus importante (elle n'est que de 18 % pour une concentration de 10^{-2} mole.l⁻¹). Mais dans ces conditions, la concentration en anthracène doit être également augmentée, ce qui n'est pas possible ; l'utilisation du benzène comme solvant ne permet pas d'obtenir une dissolution beaucoup plus importante et, de plus, ne permet plus de doser le peroxyde de biacétyle, seul produit accessible, par spectrophotométrie infra-rouge, dans les conditions expérimentales à haute pression d'oxygène (il n'est plus possible en effet de faire circuler l'oxygène en circuit fermé).

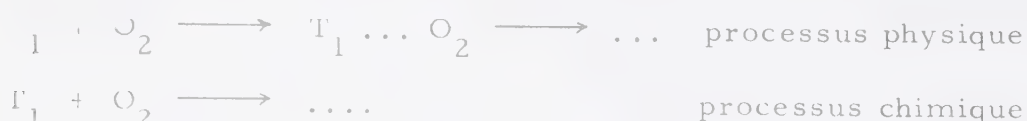
viron 25 %. Dans ces conditions expérimentales, les valeurs présumées de (O_2) sont comprises entre $1,4 \cdot 10^{-2}$ et $0,84 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹, elles correspondent donc à une variation relative de Φ_{Per} de 1 à 0,94 ; or, on observe que Φ_{Per} varie de 0,054 à 0,023 ; l'effet de concentration d'oxygène est donc négligeable et la diminution de Φ_{Per} doit être attribuée à la variation de viscosité du solvant.

On constate que Φ_{Per} décroît lorsque la viscosité augmente. Ces résultats sont en contradiction avec les variations de k_7 et k_8 , constantes de désactivation de S_1 et T_1 , qui paraissent indépendantes de la viscosité. Cette contradiction n'est qu'apparente pour deux raisons :

- d'une part, la variation de Φ_{Per} ne rend pas compte de la variation de la désactivation totale des états excités mais de la désactivation chimique entrant en concurrence avec les processus de désactivation physique (cf. expression [2], § 32),
- d'autre part, nous avons remarqué plus haut l'imprécision de la mesure de k_7 et k_8 , mesure qui nécessite la connaissance de la concentration en oxygène de la solution.

Comme précédemment, dans l'étude de l'influence de la concentration en oxygène, il n'est pas possible de donner une interprétation quantitative du phénomène sans disposer de la valeur absolue de Φ_c .

Une description qualitative du phénomène peut être cependant donnée si l'on considère que l'inhibition chimique de l'état triplet T_1 , principal responsable de la photo-oxydation intervient indépendamment de la formation du complexe $[T_1 \dots O_2]$ interprétant la désactivation physique. La désactivation chimique aurait lieu directement par choc entre l'oxygène et la molécule de biacétyle excitée, processus sensible à la viscosité. Le mécanisme global de désactivation de T_1 s'écrit alors :



ces deux processus intervenant avec des constantes de vitesse respectivement k_p et k_c pour le processus physique et le processus chimique, ces constantes pouvant être mises sous la forme

$$k_p = K_p \cdot \eta^{-\alpha_p}$$

$$k_c = K_c \cdot \eta^{-\alpha_c}$$

où K_p et K_c sont des constantes indépendantes de la viscosité et α_p et α_c des exposants convenables.

Nous pouvons considérer, en première approximation

$$\alpha_p \neq 0$$

$$0 \leq \alpha_c \leq 1$$

la constante globale k_g peut donc s'écrire :

$$k_g = K_p + K_c \cdot \eta^{-\alpha_c}$$

L'expression [2'] devient :

$$\frac{1}{\Phi_c} = \frac{k_3 + k_{7c}(O_2)}{k_3 + k_7(O_2)} \cdot \left[1 + \frac{K_p}{K_c} \cdot \eta^{\alpha_c} \right]$$

Le rendement de formation de peroxyde peut être considéré comme proportionnel à Φ_c (cf. partie III B), ce qui permet d'écrire :

$$\Phi_{Per}^{-1} = K \left[1 + \frac{K_p}{K_c} \cdot \eta^{\alpha_c} \right]$$

où K est indépendant de la viscosité.

Nous avons représenté sur la figure 32d les variations de Φ_{Per}^{-1} en fonction de η et de $\sqrt{\eta}$ correspondant aux valeurs de α_c , +1 et +0,5, à titre d'exemples.

On constate que, du fait de l'imprécision de la mesure, les deux variations sont sensiblement linéaires et qu'il est donc difficile de déterminer la valeur de α_c . Toutefois, on peut observer que l'extrapolation à η^{α_c} nul doit conduire à la valeur K de Φ_{Per}^{-1} .

$$K = \frac{k_3 + k_{7c}(O_2)}{k_3 + k_7(O_2)} \frac{\Phi_c}{\Phi_{Per}}$$

Le premier rapport est compris entre 1 ($k_{7c} = k_7$) et 0,83 * ($k_{7c} = 0$). De plus, il est possible d'estimer la valeur du rapport Φ_c / Φ_{Per} ; en effet, dans les conditions de référence (conditions "standard" de la partie III B), $\Phi_{Per} = 0,06$ alors que l'on a $1 \gg \Phi_c \gg 0,33$. On peut en déduire **

$$4 \leq K \leq 17$$

Les valeurs expérimentales extrapolées sont environ de 15 pour $\alpha_c = +1$ et de 5 pour $\alpha_c = +0,5$. Notre représentation est donc cohérente avec une valeur de α_c comprise entre 0,5 et 1.

Remarquons toutefois que la marge supérieure de Φ_c , 1, est certainement trop élevée. De plus, dans ces conditions, K_p est négligeable devant $K_c \eta^{-\alpha_c}$, ce qui conduirait à une variation de k_8 inversement proportionnelle à η , ce qui est en désaccord avec l'étude de la désactivation de T_1 (§ 123).

Remarque : du fait de l'imprécision sur la mesure de k_8 , il n'est pas possible d'estimer les variations limites de k_8 en fonction de η et de comparer cette valeur avec $(K_p + K_c \eta^{-\alpha_c})$ ***.

* la désactivation de l'état singulet est au plus de 20 % pour une pression d'oxygène de 1 atm (conditions expérimentales) au-dessus de la solution.

** on admet ici que la viscosité du solvant n'affecte pas les processus de recombinaison radicalaire en "cage" (voir partie III B, § 231).

*** le processus chimique est sans doute d'importance plus faible que le processus physique. En effet, cela conduit

- d'une part, à une importance réduite du terme $K_c \eta^{-\alpha_c}$
 - d'autre part, à une valeur de Φ_c / Φ_{Per} petite, soit α_c plus proche de 0,5 que de 1, en accord avec une valeur de K proportionnelle à Φ_c / Φ_{Per} (Φ_p étant donné), ce qui implique, dans les deux cas, que la constante globale k_8 soit peu sensible à la viscosité.

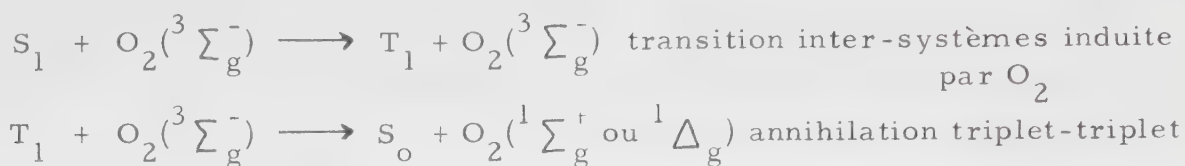
En conclusion, nous proposons une valeur de α_c de 0,75 ($\pm 0,25$). Le processus chimique (8a) est donc très sensible à la viscosité, en accord avec un processus direct par choc, l'écart à l'unité pouvant provenir

- soit d'un "effet cage",
- soit d'une valeur non nulle de α_p ,
- soit d'une variation du coefficient de diffusion de l'oxygène n'obéissant pas à la relation de STOKES-EINSTEIN (^{57 ter}) : la taille de la molécule d'oxygène étant petite devant celle de la molécule de solvant, il est possible que la valeur du coefficient de diffusion soit moins sensible à la viscosité que dans le cas général.

CONCLUSION.

La désactivation des états excités du biacétylène par l'oxygène a été essentiellement étudiée dans le cas de composés aromatiques (cf. ⁽⁵⁷⁾ pour une revue des récentes études) et a fait l'objet de peu d'études sur les composés cétoniques (^(57 bis)).

Le mécanisme généralement retenu dans le cas des composés aromatiques est le suivant :



Notre travail, ainsi qu'une étude parallèle menée au laboratoire (^(65 bis)), indique que :

- d'une part, si la désactivation de l'état singulet des composés aromatiques est en général totalement efficace, celle des cétones l'est moins (l'efficacité des chocs est de l'ordre de 0,10 dans les solvants de faible viscosité (cyclohexane)). Une désactivation très efficace a été effectivement observée au laboratoire dans le cas de l'anthracène : l'efficacité de 1 des chocs conduit alors à une variation de la constante de vitesse k sensiblement proportionnelle à l'inverse de la viscosité du solvant (soit $k \neq k_d$). Ce phénomène est interprété (⁽⁵⁷⁾) par l'intervention d'un complexe labile entre le composé dans un état excité et l'oxygène. Par contre, un tel processus apparaît moins efficace dans le cas des cétones.
- d'autre part, la désactivation des états excités du biacétylène a lieu partiellement par voie chimique. Ce processus semble présenter des caractéristiques cinétiques différentes de celles des processus de désactivation physique. Ainsi, dans le cas de l'état triplet, le processus physique paraît intervenir après formation d'un complexe entre l'oxygène et la molécule de biacétylène excitée, ce qui conduit à une désactivation indépendante de la viscosité η du milieu ; le processus chimique, par contre, intervient par choc et est sensible à la viscosité, la constante de vitesse correspondante étant proportionnelle à $\eta^{-\alpha_c}$ avec $0,5 \leq \alpha_c \leq 1$.

P A R T I E I I I B

MECANISME DE PHOTO-OXYDATION DU BIACETYLE

-:-:-:-

INTRODUCTION.

Le biacétyl est un des produits les plus étudiés dans le cadre de la photochimie des processus primaires. Cependant, la photo-oxydation de ce composé n'a été l'objet, jusqu'à présent, que de quelques études en phase gazeuse ⁽⁶⁶⁾ ⁽⁶⁷⁾ ⁽⁶⁸⁾ ⁽⁶⁹⁾ ou en phase liquide ⁽⁷⁰⁾ ⁽⁷¹⁾.

Notre travail a porté essentiellement sur l'étude de la photo-oxydation de ce produit en solution dans les hydrocarbures saturés, en particulier dans le décane. Comme nous allons le montrer, la photo-oxydation a lieu, pour une très grande part, selon des processus radicalaires auxquels le solvant, quoique peu réactif, peut participer. Le nombre important de produits formés rend compte de la complexité du mécanisme d'oxydation. Notre étude portera essentiellement sur les processus radicalaires primaires (processus de formation des principales espèces radicalaires, directement issus de la désactivation chimique des états excités du biacétyl). De plus, nous joindrons une analyse succincte des processus ultérieurs conduisant aux divers produits de photo-oxydation (dont ceux issus du solvant).

Cette étude comprendra les parties suivantes :

- un premier chapitre rassemblant les résultats expérimentaux de base,
- un second chapitre où l'on détermine la nature des espèces réactives "primaires",
- un troisième chapitre où nous proposons un mécanisme de photo-oxydation,
- un quatrième chapitre que nous consacrons à l'étude des processus d'amorçage photochimique par le biacétyl d'oxydations en chaînes.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BASE.

11 - Appareillage.

Nous rapportons en annexe (annexe IV) la description de l'appareillage utilisé comprenant le système de photo-oxydation et les divers organes analytiques.

12 - Détection et dosage des produits de photo-oxydation.

Nous avons identifié et dosé les produits formés durant la photo-oxydation, essentiellement par les méthodes suivantes :

- spectrophotométrie infra-rouge à l'aide d'un spectrophotomètre "PERKIN-ELMER modèle 221",
- chromatographie en phase gazeuse ou liquide sur un chromatographe "VARIAN HI FI 600" à détecteur à ionisation de flamme et un chromatographe "PERKIN-ELMER modèle F 7" à détection catharométrique.

Nous avons limité notre analyse à la détection des produits légers gazeux et des produits dont la masse molaire est de l'ordre de celle du biacétyl (une analyse sommaire des produits plus lourds provenant du solvant a été néanmoins entreprise, elle est rapportée dans l'étude des processus radicalaires secondaires).

Nous décrivons dans les paragraphes qui suivent la détection et le dosage des divers produits formés au cours de la réaction.

121 - Acide acétique.

La photo-oxydation conduit à la formation d'acide que l'on peut doser par voie chimique dans le décane : le dosage est réalisé par addition de potasse alcoolique en présence de phtaléine du phénol.

Le spectre d'absorption infra-rouge de la solution photo-oxydée fait apparaître les bandes caractéristiques de l'acide : l'analyse du spectre est aisée lorsque le solvant utilisé est le sulfure de carbone ; dans le décane, par contre, il est relativement difficile de détecter l'acide, le solvant présentant une absorption importante dans les régions intéressantes. Cependant, l'acide acétique, produit assez volatil, se retrouve

partiellement dans la phase gazeuse où l'on peut l'identifier très facilement.

La méthode de dosage spectrophotométrique a été préférée à la méthode chimique : dans le décane, l'absorption de l'acide est mesurée à 1290 cm^{-1} (l'acide présente en effet une bande d'absorption à 1290 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation du groupe C-OH. Dans cette région, l'absorption du décane est relativement faible).

Un étalonnage préalable permet de vérifier que la loi de BEER-LAMBERT est suivie dans le domaine de concentration considéré (0 à $0,175\text{ mole.l}^{-1}$). Le coefficient d'extinction molaire est alors de $250\text{ l. mole}^{-1}.\text{ cm}^{-1}$.

On vérifie en outre que la présence de biacétyle en concentration de $0,115\text{ mole.l}^{-1}$ (concentration fréquemment utilisée dans nos expériences) n'affecte pas l'absorption de l'acide.

122 - Anhydride acétique et peroxyde de biacétyle.

Dosage par spectrophotométrie infra-rouge :

Ces composés sont identifiés dans le spectre d'absorption de la solution photo-oxydée par la présence de bandes d'absorption très caractéristiques dans le domaine correspondant à la vibration d'élongation du groupe carbonyle. Les vibrations en phase et en opposition de phase des deux groupes carbonylés conduisent à deux couples de bandes d'absorption, à 1833 et 1765 cm^{-1} pour l'anhydride et à 1824 et 1798 cm^{-1} pour le peroxyde.

Remarquons que l'intensité de la bande d'absorption du peroxyde, à 1824 cm^{-1} est réduite et se trouve généralement masquée par la bande intense de l'anhydride à 1833 cm^{-1} (cf. figure 33). Par contre, les deux bandes du peroxyde sont bien caractérisées dans les expériences où l'on utilise le sulfure de carbone comme solvant (absence d'anhydride).

Dosage chimique :

L'anhydride peut être dosé chimiquement par titrage acide-base ;

il est transformé au préalable en acide par action de l'aniline qui réagit selon la réaction quantitative (⁷²)



Le dosage chimique du peroxyde est réalisé selon la méthode de SULLY (⁷³) : addition en l'absence d'oxygène d'iodure de potassium.

Nous avons préféré, comme dans le cas de l'acide acétique, la méthode spectrophotométrique pour les dosages courants.

On vérifie que l'absorption de l'anhydride acétique dans le décane, mesurée à 1833 cm^{-1} obéit à la loi de BEER-LAMBERT dans le domaine de concentration considéré (0 à $0,106\text{ mole.l}^{-1}$). Le coefficient d'extinction molaire est de $275\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On vérifie également que cette absorption n'est pas affectée par la présence de biacétyle de concentration $0,115\text{ mole.l}^{-1}$.

Le dosage du peroxyde est rendu possible par la mesure de l'intensité de la bande d'absorption à 1798 cm^{-1} ; le coefficient d'extinction molaire est déterminé après préparation du peroxyde par la méthode de D'ANS et FREY (⁷⁴), la solution étant dosée par la méthode chimique précédemment décrite. La valeur de $800\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ du coefficient d'extinction molaire peut être proposée avec une précision de l'ordre de 20 % qui tient compte de la dispersion des résultats expérimentaux.

Il faut noter que le dosage chimique des peroxydes ne distingue pas le peroxyde de biacétyle d'autres produits peroxydiques éventuellement formés durant la photo-oxydation. Cependant, la comparaison des dosages chimiques et spectrophotométriques indique que le peroxyde de biacétyle représente la plus grande part (au moins 80 %) des produits peroxydiques.

Il est à remarquer que les bandes d'absorption de l'anhydride et du peroxyde se recouvrent. Une correction est alors nécessaire pour déduire de la densité optique mesurée (à 1833 cm^{-1} pour l'anhydride et

à 1798 cm^{-1} pour le peroxyde) la densité optique du produit considéré.

Si l'on désigne par ε_A et ε'_A les coefficients d'extinction molaire de l'anhydride respectivement à 1833 et 1798 cm^{-1} et par ε_P et ε'_P dans le cas du peroxyde aux mêmes longueurs d'onde, on peut montrer que :

$$D_{\text{Anhydride}, 1833 \text{ cm}^{-1}} = (D_{1833} - \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon'_P} D_{1798}) (1 - \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon'_P} \frac{\varepsilon'_A}{\varepsilon_A})$$

$$D_{\text{Peroxyde}, 1798 \text{ cm}^{-1}} = (D_{1798} - \frac{\varepsilon'_A}{\varepsilon_A} D_{1833}) (1 - \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon'_P} \frac{\varepsilon'_A}{\varepsilon_A})$$

où D désigne la densité optique, l'indice 1833 ou 1798 étant relatif au nombre d'onde considéré.

Les valeurs expérimentales

$$\frac{\varepsilon'_A}{\varepsilon_A} = 0,433 \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon_P}{\varepsilon'_P} = 0,187$$

montrent que la correction est justifiée car les absorptions des deux produits sont du même ordre de grandeur.

123 - Anhydride carbonique, méthane, éthane.

Ces trois produits se retrouvent essentiellement dans la phase gazeuse.

Détection et dosage par spectrophotométrie infra-rouge :

L'anhydride carbonique peut être détecté par spectrophotométrie infra-rouge en raison de la présence de la bande d'absorption centrée à 2350 cm^{-1} , de forte intensité. L'amplitude de cette bande est très sensible à la pression, par suite de l'élargissement des raies. Il conviendrait donc, pour effectuer une mesure quantitative, de respecter une pression totale constante.

Dosage par chromatographie en phase gazeuse :

Nous avons préféré à cette technique d'analyse la chromatographie en phase gazeuse sur charbon actif qui permet de doser également le méthane et l'éthane. La détection est assurée par une thermistance. Une diffi-

culté apparaît dans le dosage du méthane : ce produit est en effet présent en faible quantité et il est difficile de le séparer de l'oxygène qui constitue le diluant de l'échantillon gazeux. Nous avons donc utilisé également pour doser le méthane une détection à ionisation de flamme, très sensible à la présence d'hydrocarbures et à peu près insensible à la présence d'oxygène (le passage de l'oxygène ne se traduit que par une perturbation légère due à l'activation de la flamme).

Remarque 1 : à l'issue de la photo-oxydation, l'anhydride carbonique, le méthane et l'éthane sont à la fois présents dans la phase liquide, en solution dans le solvant et dans la phase gazeuse, dilués dans l'oxygène. Dans l'étude de variations relatives de rendements quantiques, cet effet est sans conséquences si l'on admet que la loi de HENRY est vérifiée. Par contre, il est nécessaire de mesurer la quantité dissoute pour déterminer le rendement quantique absolu de formation des produits et donc de connaître le coefficient de la loi de HENRY

$$\chi = \frac{\text{concentration}}{\text{pression partielle}}$$

Nous préférons à χ une grandeur notée α représentant le volume de gaz dissous V_G rapporté au volume du solvant V_S :

$$\alpha = \frac{V_G}{V_S}$$

Dans nos conditions expérimentales, la dissolution est réalisée à 6°C (température de photo-oxydation) et le volume de gaz dissous est mesuré à environ 20°C. Le tableau VII rapporte les résultats relatifs à la mesure dans le décane. Nous avons également rapporté dans ce tableau les valeurs correspondantes du facteur correctif f corrigeant la valeur déterminée par analyse de la seule phase gazeuse, f faisant intervenir le rapport des volumes des deux phases (le volume de la phase gazeuse étant le plus important, f apparaît être voisin de l'unité).

α est mesuré de la façon suivante : on réalise une solution saturée dans le décane et l'on dégaze ensuite cette solution. Le volume dégazé est

dosé par chromatographie en phase gazeuse.

La figure 34 rapporte les résultats relatifs à l'anhydride carbonique dont la détermination du rendement quantique présente une importance particulière. Pour le méthane et l'éthane, produits mineurs, nous n'indiquons qu'une valeur approximative de α .

produit	α	f
CO	1,56	1,11
CH ₄	0,05	1,03
C ₂ H ₆	5,1	1,33

TABLEAU VII

Remarque 2 : l'analyse chromatographique nous permet également de constater l'absence d'oxyde de carbone parmi les produits légers de photo-oxydation.

124 - Autres produits.

L'analyse chromatographique sur des colonnes polaires permet de détecter le méthanol, l'acétate de méthyle et l'acétone. L'identification de ces composés est assurée

- d'une part, par la comparaison de leurs temps de rétention sur des colonnes différentes (F.F.A.P. et β - β '-dipropionitrile sur "Chromosorb W"),
- d'autre part, par analyse qualitative sur un spectrographe de masse couplé à un chromatographe "A.E.I., modèle MF 20".

Ces composés sont assez volatils et se trouvent partiellement dans la phase gazeuse, les quantités en phase gazeuse et en phase liquide étant à peu près équivalentes dans le cas du méthanol (elles sont dosées par analyse successive de la phase gazeuse et de la phase liquide).

L'acétone est déjà présente à l'état d'impureté dans le biacétyl, aussi est-il difficile de préciser la quantité d'acétone formée au cours de la photo-oxydation. Tout au plus, peut-on assurer qu'elle est très faible et que l'acétone est un produit mineur dont le rendement quantique de formation est pratiquement négligeable.

Le dosage du méthanol est assez délicat ; le composé s'absorbe très facilement dans les graisses. La prise d'échantillon en phase gazeuse est réalisée à l'aide d'une seringue à piston métallique pour éviter toute adsorption ou absorption parasite (il est possible cependant qu'une certaine quantité de ce produit reste absorbée dans les graisses des raccords de l'appareil de photo-oxydation ou adsorbé par le tube souple de la pompe péristaltique de circulation d'oxygène). Nous ne donnons donc qu'un ordre de grandeur du rendement quantique de formation de méthanol dont l'importance est par ailleurs essentiellement qualitative.

13 - Résultats expérimentaux de base.

131 - Ordre de grandeur des rendements quantiques.

La détermination de l'intensité lumineuse absorbée par la solution par unité de volume et de temps, I_a , permet de calculer la valeur des rendements quantiques de formation des différents produits de photo-oxydation. La méthode actinométrique utilisée emploie l'oxalate d'uranyle (^{37}C).

Les rendements quantiques sont déterminées dans les conditions suivantes :

- | | |
|---|----------------------------|
| - solvant : décane, | } conditions
"standard" |
| - température : 6°C, | |
| - excitation : 405 nm, | |
| - concentration en biacétyl : $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$ | |
| - concentration en oxygène : $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ | |
| - intensité lumineuse absorbée * I_a : $6.10^{-4} \text{ E.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ | |

* la densité optique des solutions utilisées étant importante, I_a n'est pas répartie uniformément au sein de la cellule d'irradiation, nous considérons donc une intensité lumineuse absorbée équivalente définie en annexe VI.

et sont présentés sur le tableau VIII.

Remarque : le rendement quantique de consommation d'oxygène est supérieur à la somme des rendements quantiques de formation de produits d'oxydation ; en effet, il apparaît certainement des produits d'oxydation "lourds", provenant du biacétylène ou du solvant, qui n'ont pas été détectés.

produit	rendement quantique d'apparition
oxygène	- 0,65
acide acétique	0,24
anhydride acétique	0,13
peroxyde de biacétylène	0,06
CO ₂	0,13
CH ₄	0,006
C ₂ H ₆	0,00015
méthanol	0,02
acétate de méthyle	0,006

TABLEAU VIII

132 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .

L'étude de l'influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a sur la vitesse de formation des produits de photo-oxydation a pu être entreprise grâce à l'interposition d'atténuateurs optiques de densités optiques déterminées entre la source de lumière excitatrice (lampe + filtre) et la face d'entrée de la cellule.

Soient V la vitesse de formation d'un produit et n l'ordre relatif à I_a , on peut alors écrire :

$$V = k \cdot I_a^n$$

où k est un coefficient ne dépendant pas de I_a .

Le tableau IX rassemble les résultats relatifs à un certain nombre de produits de photo-oxydation, dans des solvants divers, les autres condi-

tions expérimentales étant les conditions "standard", I_a variant entre $60 \cdot 10^{-5}$ et $10^{-5} \text{ E}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les figures 35a, 35b et 35c représentent les graphes relatifs à la mesure de ces ordres.

133 - Influence de la concentration en biacétyle.

L'influence de la concentration a été étudiée dans les conditions "standard" *, la concentration en biacétyle variant de 10^{-2} à $0,46 \text{ mole.l}^{-1}$.

Les figures 36a et 36b représentent les variations des rendements quantiques des divers produits de photo-oxydation en fonction de la concentration, variations que nous rassemblons d'une façon qualitative dans le tableau X.

134 - Influence de la température.

L'influence de la température est modérée, correspondant à des énergies d'activation faibles. Ces énergies d'activation sont en outre

* l'intensité lumineuse absorbée par unité de volume et de temps I_a varie avec la concentration. En effet, I_a dépend de l'intensité lumineuse incidente par unité de surface I_0 et du "pouvoir absorbant" $\epsilon \cdot c$ (ϵ représente le coefficient d'extinction molaire et c la concentration). L'intensité lumineuse absorbée I_a , à la distance l est alors égale à $2,3 \cdot \epsilon \cdot c \cdot I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$. Ainsi, lorsque la concentration en biacétyle varie, la valeur de I_a varie également. Les rendements quantiques obtenus expérimentalement doivent donc être corrigés pour être ramenés à une intensité lumineuse absorbée I_a constante. Il n'est pas possible cependant de réaliser une correction parfaite par suite de l'anisotropie de l'irradiation. Toutefois, l'étude de l'influence de I_a sur la photo-oxydation montre que l'ordre n varie peu en fonction de I_a ; ainsi, dans une cellule où l'irradiation est anisotrope, on pourra admettre que n est à peu près constant dans la région qui correspond à la plus grande part de l'absorption. Dans ces conditions, la vitesse expérimentale sera corrigée en tenant compte de l'intensité lumineuse absorbée totale et de l'ordre relatif à I_a , n selon l'expression o

$$V_{\text{corrigée}} = V_{\text{expérimentale}} \left[\frac{I_a}{I_a^0} \right]^n$$

où I_a^0 représente l'intensité absorbée par une solution de référence (concentration $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$) et I_a celle absorbée par la solution considérée.

produit	ordre relatif à I_a (sur la vitesse)	solvant
peroxyde de biacétyle	1,04	décane
	1,05	cyclohexane
	1,10	tétradécane
anhydride acétique	0,82	décane
	0,75	cyclohexane
	0,80	tétradécane
acide acétique	0,90	cyclohexane
anhydride carbonique	1,02	décane

TABLEAU IX

produit	rendement quantique de formation à concentration en biacétyle nulle	pente de ϕ vs(biac), 1.mole ⁻¹
peroxyde de biacétyle	0,06	0
anhydride acétique	~0	positive, variable
acide acétique	0,13	~5,5
anhydride carbonique	0,115	~1,45

TABLEAU X

produit	énergie d'activation apparente (kcal/mole)
peroxyde de biacétyle	- 3,3
acide acétique	- 2
anhydride carbonique	~ - 1

TABLEAU XI

négatives, elles ne sont donc pas caractéristiques des processus de formation des produits mais résultent de l'effet de la température sur divers processus concurrents ; l'énergie d'activation globale qui en résulte n'est alors qu'une énergie d'activation apparente.

Les résultats relatifs à l'influence de la température, représentés sur la figure 37 et rapportés dans le tableau XI, correspondent aux conditions "standard" si ce n'est pour la température qui varie de $- 15^{\circ}\text{C}$ à $+ 20^{\circ}\text{C}$.

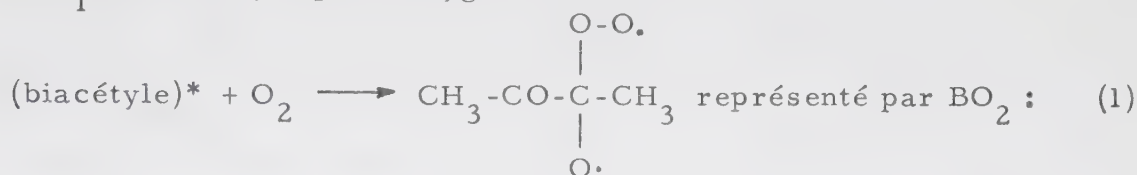
2 - ESPECES REACTIVES PRIMAIRES.

La désactivation des états excités du biacétyl par l'oxygène conduit, comme nous allons le montrer, à la formation d'espèces réactives. Nous qualifierons de primaires les espèces apparaissant dans les processus primaires photochimiques ou immédiatement après, avant diffusion dans le milieu réactionnel, les processus ultérieurs et les espèces qui y participent seront alors désignés comme processus secondaires et espèces secondaires.

Remarque : on trouvera rassemblés à la fin de cette partie III B l'ensemble des principaux processus qui font l'objet de la discussion.

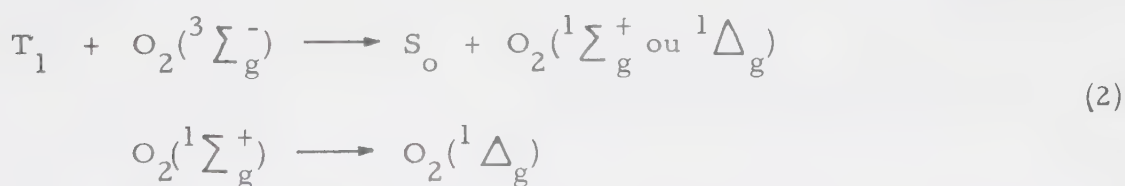
Deux espèces réactives primaires peuvent être formées :

- un biradical résultant de la désactivation chimique des états excités S_1 ou T_1 du biacétyl par l'oxygène :



le choix de la formule développée de ce biradical étant guidé par des considérations énergétiques que nous analysons ultérieurement,

- de l'oxygène singulet de nature $^1\Delta_g$ formé dans le processus



21 - Oxygène singulet.

211 - Processus de formation de l'oxygène singulet.

Des considérations énergétiques conduisent à proposer la formation, dans une première étape, d'oxygène excité singulet $^1\Sigma_g^+$: en effet, l'énergie de l'état triplet du biacétyl est de l'ordre de 55 kcal/mole ⁽²⁾, supérieure à celle des états singulets de l'oxygène (38 kcal/mole pour $^1\Sigma_g^+$ et 22 kcal/mole pour $^1\Delta_g$ ⁽⁵⁷⁾) ; sur le plan

énergétique, il est donc possible d'obtenir par transfert d'énergie électro-
nique l'une ou l'autre espèce mais le facteur de FRANCK-CONDON est
plus important pour la transition $^3\Sigma_g^- \longrightarrow ^1\Sigma_g^+$ que pour la transition
 $^3\Sigma_g^- \longrightarrow ^1\Delta_g$, et c'est l'état singulet $^1\Sigma_g^+$ qui est formé ⁽⁵⁷⁾. Cet état
a une très courte durée de vie et conduit à l'état singulet $^1\Delta_g$ d'énergie
inférieure par une transition non radiative ⁽⁵⁷⁾. L'état $^1\Delta_g$ possède, par
contre, une durée de vie suffisamment grande pour être réactif et inter-
venir dans les processus chimiques [$3,3 \cdot 10^{-7}$ s dans le toluène, solvant
inerte, et en général 10^{-7} à 10^{-6} s ⁽⁷⁵⁾]. Nous désignerons donc, dans la
suite de cet exposé, par "oxygène singulet" la molécule d'oxygène excitée
dans l'état singulet $^1\Delta_g$.

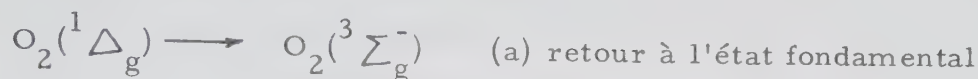
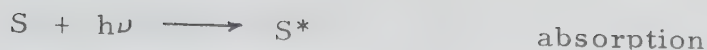
212 - Réactivité de l'oxygène singulet.

La structure électronique de l'oxygène singulet, en partie
analogue à celle des hydrocarbures éthyléniques, lui permet de donner
lieu à des processus d'addition concertée très efficaces. Ces phénomènes
ont été essentiellement observés sur les composés aromatiques, diéniques
et éthyléniques ⁽⁵⁷⁾. La réactivité sur les produits cétoniques est par
contre mal connue. Des études menées au laboratoire semblent indiquer
que l'oxygène singulet ne se montre réactif qu'envers les cétones conju-
guées et en particulier indiquent une inertie chimique vis-à-vis du biacé-
tyle en phase gazeuse ⁽⁷⁶⁾.

213 - Essai de sensibilisation.

Nous avons tenté une oxydation photosensibilisée du biacétyle
en solution par l'oxygène singulet. Les sensibilisateurs généralement em-
ployés (bleu de méthylène, rose Bengale) ne sont pas solubles dans les
solvants inertes et nous avons été conduits à utiliser le méthanol comme
solvant.

Le schéma simplifié du mécanisme d'oxydation photosensibilisée
est le suivant :



où S et S* représentent la molécule de sensibilisateur (ici le bleu de méthylène) respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité, P représentant le produit à oxyder.

Technique expérimentale.

Le système d'irradiation est le même que celui décrit en annexe V. Un filtre constitué par une solution de bichromate de potassium (⁴⁷) permet de sélectionner les raies jaune et verte du spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure (578 et 546 nm). Dans ces conditions, seul le sensibilisateur est excité, le produit à oxyder (biacétyle ou furane) étant transparent dans ce domaine de longueur d'onde. La vitesse de la réaction est déterminée par la mesure de la consommation d'oxygène à pression constante en circuit fermé (voir annexe V).

Nous réalisons alors deux séries d'expériences où le produit P à oxyder est successivement le furane et le biacétyle.

Le furane est un composé diénique très réactif vis-à-vis de l'oxygène singulet (⁷⁵) et nous obtenons une vitesse de consommation d'oxygène importante. Par contre, dans les mêmes conditions, nous n'observons pas de consommation d'oxygène mesurable en utilisant le biacétyle. Ceci indique que le processus (b) est négligeable devant le processus (a) dans le cas du biacétyle, contrairement au cas du furane.

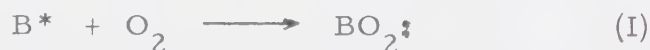
De plus, lorsque le biacétyle est excité lui-même, dans le méthanol, la photo-oxydation conduit à la formation d'un produit cétonique (que nous observons par spectrophotométrie infra-rouge). Ce produit présente une

bande d'absorption à 1826 cm^{-1} , pouvant être attribuable au peroxyde de biacétyle (le méthanol est un très mauvais solvant en spectrophotométrie infra-rouge, aussi ne pouvons-nous pas assurer la nature exacte de ce produit ; la présence de cette bande d'absorption est utilisée ici essentiellement comme indicatrice d'un phénomène d'oxydation). Dans l'oxydation photosensibilisée, par contre, on n'observe pas l'apparition de cette bande d'absorption dans des conditions d'intensité lumineuse absorbée équivalente (le sensibilisateur donnant cependant naissance à l'oxygène singulet avec un haut rendement quantique).

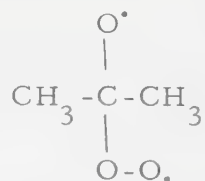
En conclusion, nous pouvons assurer que si de l'oxygène singulet $^1\Delta_g$ est formé au cours de la photo-oxydation du biacétyle, ce produit n'intervient pratiquement pas dans l'oxydation, sa réactivité envers le biacétyle étant trop faible.

22 - Processus chimique de désactivation du biacétyle excité.

La désactivation chimique d'un état excité B^* du biacétyle par l'oxygène peut être assimilée à la formation de diverses espèces instables symbolisées par $BO_2\cdot$, provenant de l'addition de l'oxygène à la molécule excitée :

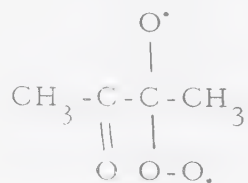


KUTSCHKE et GÂL⁽⁷⁷⁾ ont proposé la formation du biradical



par addition de l'oxygène sur l'état excité triplet de l'acétone.

Dans le cas du biacétyle, nous pouvons proposer une formule développée analogue de $BO_2\cdot$:

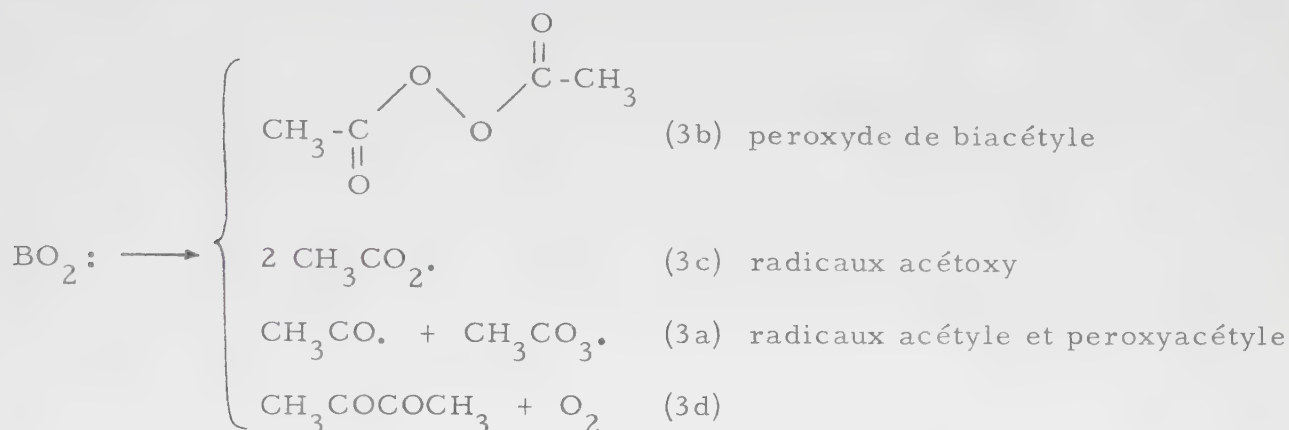


Nous rapportons sur la figure 38 un diagramme énergétique rassemblant les données bibliographiques ou estimées (voir annexe VII) sur l'énergie des différentes espèces intervenant dans le mécanisme de photo-oxydation. L'énergie du biradical $\text{BO}_2\cdot$ apparaît être du même ordre de grandeur que celle du couple (biacétyle excité-oxygène), la formation d'un tel biradical est donc plausible.

23 - Espèces radicalaires primaires.

231 - Décomposition du biradical $\text{BO}_2\cdot$.

Le biradical $\text{BO}_2\cdot$ est certainement très instable et peut donner lieu aux processus de réarrangement ou de décomposition suivants :



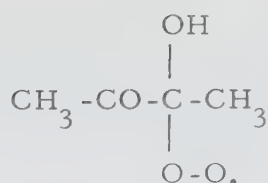
Ces divers processus sont thermodynamiquement possibles comme l'indique le diagramme représenté sur la figure 38.

De plus, en présence de composés hydrogénés ρH (solvant, biacétyle, inhibiteur), $\text{BO}_2\cdot$ peut donner lieu à un processus d'abstraction d'un atome d'hydrogène selon

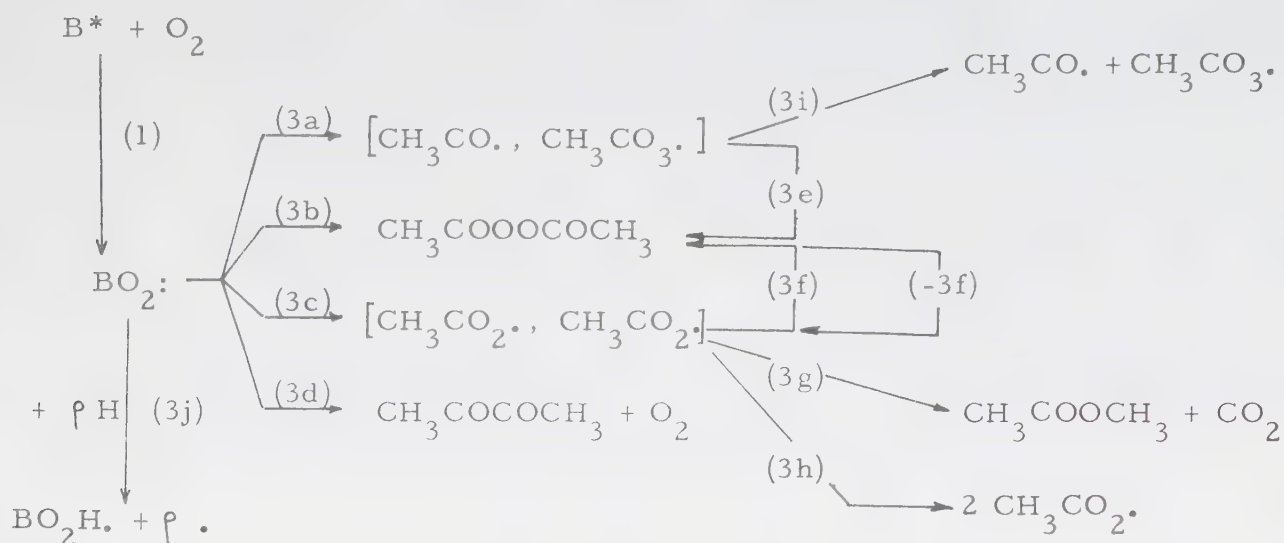


La forme la plus probable du radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ correspond à la formation d'une liaison O-H alcoolique, beaucoup plus stable qu'une liaison hydroperoxydique OO-H (environ 102 kcal/mole contre environ 90 kcal/mole^(37d)).

Nous adoptons donc la formule développée suivante :



En outre, intervient en phase liquide un effet "cage" conduisant à la recombinaison des espèces radicalaires et le processus global peut être représenté selon le schéma cinétique suivant où $[\text{CH}_3\text{CO}\cdot, \text{CH}_3\text{CO}_3\cdot]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot, \text{CH}_3\text{CO}_2\cdot]$ représentent des couples de radicaux restant en contact dans la cage de solvant :



Les processus (3h) et (3i) représentent la diffusion hors de la cage de solvant des espèces radicalaires susceptibles de se recombinaison : les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ et $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ évoluent ensuite indépendamment dans le milieu réactionnel.

Le processus (3g) proposé par SZWARC ⁽⁷⁸⁾ peut être assimilé à l'ensemble de processus élémentaires suivants au sein de la cage :



232 - Oxydation des radicaux acétyles.

En milieu fortement oxygéné, ce qui a lieu dans nos conditions expérimentales, le radical acétyle réagit très rapidement avec l'oxygène pour donner un radical peroxy selon le processus :



ce processus est en effet très efficace, l'énergie d'activation correspondante est légèrement négative en phase gazeuse (-1,14 kcal/mole ⁽⁷⁹⁾). La concentration en oxygène est grande (10^{-2} mole.l⁻¹ environ) devant la concentration stationnaire en espèces radicalaires et l'on peut exclure un processus de recombinaison radicalaire où ce radical intervient *. De plus, les processus d'attaque par ce radical du solvant ou du biacétyle peuvent être négligés, la formation d'une liaison C-H aldéhydique nécessitant une énergie d'activation importante, une telle liaison étant peu énergétique (88 kcal/mole contre environ 95 kcal/mole pour la liaison C-H d'un alcane linéaire ⁽⁴⁾).

Nous pouvons donc considérer que tout radical acétyle se transforme en radical peroxydique.

233 - Stabilité du radical peroxyacétyle $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$.

Le radical acétoxy $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ est instable et se décompose selon le processus suivant :



conduisant à la formation de l'anhydride carbonique, l'un des plus importants produits de photo-oxydation.

Un processus analogue de décomposition du radical peroxydique peut également avoir lieu :



Le radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$, très instable, a une courte durée de vie

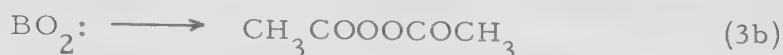
* si les radicaux libres disparaissent uniquement par recombinaison radicalaire, leur concentration stationnaire peut être estimée inférieure à $2 \cdot 10^{-7}$ mole.l⁻¹ en admettant une constante de vitesse de recombinaison de 10^{10} l.mole⁻¹.s⁻¹ et une intensité lumineuse absorbée $I_a = 6 \cdot 10^{-4}$ E.l⁻¹.s⁻¹. La concentration en oxygène est de l'ordre de 10^{-2} mole.l⁻¹, soit environ 10^5 fois plus importante. Dans ces conditions, le processus d'oxydation, très efficace, est beaucoup plus important que le processus de recombinaison radicalaire.

3 - MECANISME DE PHOTO-OXYDATION.

31 - Formation de peroxyde de biacétyle.

Trois processus peuvent rendre compte de la formation de ce produit :

- soit un processus directement issu du biradical $\text{BO}_2\cdot$ au sein de la cage de solvant



- soit deux processus de recombinaison radicalaire de radicaux libres dans le milieu réactionnel :



L'influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a sur la vitesse de formation du produit permet d'exclure une participation importante de ces processus de recombinaison. En effet, la vitesse expérimentale de formation de peroxyde V_{Per} est sensiblement proportionnelle à I_a (proportionnelle à $I_a^{1,04}$ dans le décane, à $I_a^{1,05}$ dans le cyclohexane (cf. tableau IX)).

En admettant que les trois espèces radicalaires considérées apparaissent dans le milieu avec une vitesse proportionnelle à I_a (espèces radicalaires primaires), l'ordre de V_{Per} est voisin de 1 dans les conditions où

- soit le biradical $\text{BO}_2\cdot$ ne donne pas lieu à des processus de recombinaison radicalaire (auquel cas l'ordre serait inférieur à l'unité),
- soit le processus essentiel (et unique à la limite) de disparition des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ ou $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ est une recombinaison radicalaire (dans le cas contraire, l'ordre serait égal à 2).

Un processus de recombinaison radicalaire des biradicaux $\text{BO}_2\cdot$ peut être exclu, ce biradical étant trop instable pour exister en concentration stationnaire suffisante. L'ordre unité de V_{Per} est donc compatible avec le processus (3b).

Le radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ donne lieu essentiellement au processus de décomposition (4a) ⁽⁷⁸⁾. Le rendement quantique de formation de CO_2 , produit provenant de la décomposition de ce radical est de 0,13 dans les conditions "standard" précisées plus haut (§ 131) ; le rendement de formation de peroxyde étant de 0,06, le processus (5a) ne peut représenter au plus que 50 % des processus issus de $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$. c'est-à-dire que ce processus de recombinaison radicalaire ne peut rendre compte à lui seul de la formation de peroxyde car dans ce cas, l'ordre de V_{Per} par rapport à I_a serait de 1,33 (cf. annexe VI) soit largement supérieur à la valeur expérimentale.

Le radical $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ par contre, est considéré comme stable et le processus de recombinaison de deux radicaux peroxydiques conduit essentiellement à la formation de peroxyde de biacétyle selon le processus (5b) ⁽⁸³⁾. Cependant, le radical $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ donne également lieu à d'autres processus où n'intervient qu'un seul radical. Nous verrons plus loin (§ 343) que ce radical est susceptible de réaliser une oxydation du biacétyle. Par ailleurs, l'étude de la formation d'anhydride acétique (cf. § 344) montre que ce produit est formé à partir de radicaux peroxydiques dont la concentration stationnaire est proportionnelle à $I_a^{0,8}$. Ces radicaux peroxydiques sont indiscernables, ce sont soit des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$, soit des radicaux $\rho\text{O}_2\cdot$ où ρ désigne par exemple, un radical alkyle.

Nous pouvons cependant considérer que les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ et $\rho\text{O}_2\cdot$ ont un comportement voisin et donc que la concentration stationnaire en radical $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ est proportionnelle à $I_a^{0,8}$ en première approximation. Le peroxyde de biacétyle ne peut donc pas être formé exclusivement selon le processus (5b) car la concentration stationnaire en radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ serait alors proportionnelle à $I_a^{0,52}$.

En conclusion, le processus prépondérant de formation de peroxyde de biacétyle est le processus (3b) de "réarrangement" du biradical $\text{BO}_2\cdot$. Ce résultat est particulièrement important car la vitesse de formation de peroxyde est alors proportionnelle à la vitesse de désactivation chimique des molécules excitées de biacétyle (S_1 ou T_1) par l'oxygène (cf. partie III A, § 31).

Remarque : la vitesse de formation de peroxyde de biacétyle V_{Per} n'est pas rigoureusement proportionnelle à I_a ($V_{\text{Per}} \sim k \cdot I_a^{1,05}$). Le léger écart de l'exposant à l'unité peut être attribué, en dehors des erreurs expérimentales, à une participation, faible, d'un processus de recombinaison radicalaire. Un calcul approximatif permet d'estimer l'importance relative des deux processus : soient, dans un cas général, deux processus conduisant à la formation d'un même produit :

- processus (1), vitesse v_1 , ordre n_1 par rapport à I_a ,
 - processus (2), vitesse v_2 , ordre n_2 par rapport à I_a ,
- et v la vitesse globale, pour la même intensité lumineuse absorbée I_a , d'ordre global n .

Si l'on donne à I_a la valeur expérimentale voisine αI_a , les vitesses deviennent

$$\begin{aligned} v'_1 &= \alpha^{n_1} v_1 \\ v'_2 &= \alpha^{n_2} v_2 \\ v' &= v'_1 + v'_2 \end{aligned}$$

l'ordre global n est alors donné par la relation

$$\begin{aligned} \alpha^n &= \frac{v'}{v} \\ \text{soit } \alpha^n &= \frac{\alpha^{n_1} v_1 + \alpha^{n_2} v_2}{v_1 + v_2} \end{aligned}$$

pour une valeur de α voisine de l'unité, $\alpha = 1 + \varepsilon$, on peut écrire ($\varepsilon \neq 0$)

$$\begin{aligned} \alpha^{n_1} &= 1 + n_1 \varepsilon \\ \alpha^{n_2} &= 1 + n_2 \varepsilon \end{aligned}$$

ce qui conduit à la relation

$$n = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2}{v_1 + v_2} \quad \text{ou} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{n - n_1}{n_2 - n}$$

Dans nos conditions expérimentales, $n = 1,05$ et $n_1 \sim 1$.

Pour une valeur de n_2 égale à 2 (processus autres que la recombinaison très importants) il apparaît que $v_2/v_1 \neq 0,05$.

Pour une valeur de n_2 estimée à 1,6 (en admettant une concentration stationnaire des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ proportionnelle à $I_a^{0,8}$ en particulier) on obtient $v_2/v_1 \neq 0,09$, ce qui indique qu'environ 9 % du peroxyde au plus peut provenir du processus (5b) dans les conditions "standard" (conditions où la valeur élevée de I_a ($2 \cdot 10^{-4} \text{ E.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est la plus favorable à ce processus).

32 - Formation d'anhydride carbonique.

321 - Processus de formation d'anhydride carbonique.

Les processus de formation d'anhydride carbonique, déjà proposés, sont les suivants :



Le rendement quantique de formation d'acétate de méthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ est, dans les conditions "standard" de 0,006. Ce rendement est très faible devant celui de formation d'anhydride carbonique (0,13). Les processus (3g) et (5c) sont donc d'importance négligeable devant le processus (4a) de décomposition des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$.

L'anhydride carbonique apparaît donc comme un produit spécifique du radical acétoxy $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$.

L'ordre par rapport à l'intensité lumineuse absorbée I_a de la vitesse V_{CO_2} de formation d'anhydride carbonique est de 1,0. Les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ sont donc en concentration stationnaire proportionnelle à I_a , c'est-à-dire que les processus de recombinaison radicalaire de ces radicaux sont négligeables.

Remarque : il est intéressant de comparer ce résultat avec ceux relatifs à la formation de peroxyde de biacétyl : si l'on admet que les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ sont à l'origine de la part biradicalaire de la formation de pe-

roxyde de biacétyle, le rendement quantique d'un tel processus (5a) est alors de $0,06 \times 0,05 = 3,10^{-3}$ (cf. § 31 et sachant que le rendement quantique de formation de peroxyde est de 0,06). La comparaison de ce rendement avec celui de formation d'anhydride carbonique (0,13) conduit à un ordre de 0,98 de la vitesse de formation de ce produit (cf. annexe VI). Il n'est pas possible de comparer cette valeur théorique à la valeur expérimentale, le très faible écart entre ces deux valeurs étant de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Nous ne pouvons donc pas apprécier la participation du processus (5a) dans la formation de peroxyde de biacétyle et donc déterminer des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ ou $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$, ceux qui sont à l'origine du processus biradicalaire de formation de peroxyde de biacétyle.

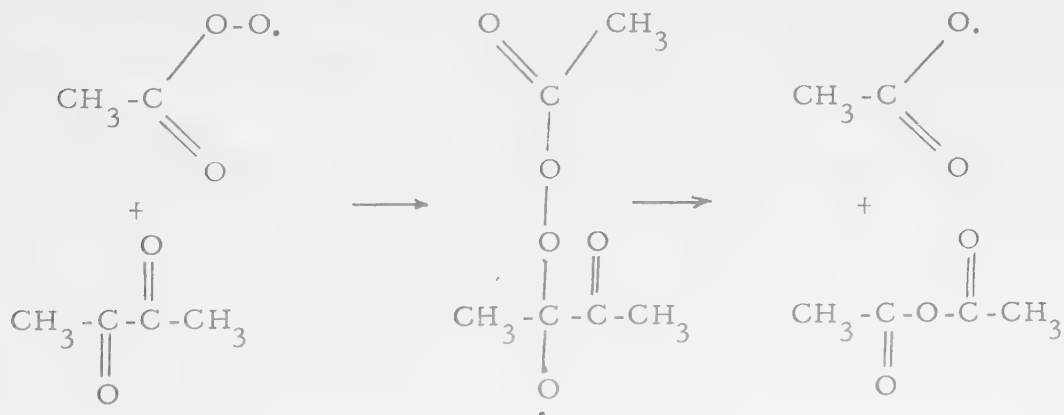
322 - Influence de la concentration en biacétyle.

On constate (cf. figure 36b) que le rendement quantique Φ_{CO_2} de formation d'anhydride carbonique augmente avec la concentration en biacétyle. Une part non négligeable de CO_2 provient donc d'un processus où intervient le biacétyle.

Ce phénomène conduit à proposer l'intervention du processus (6) d'oxydation du biacétyle par le radical peroxyacétyle :

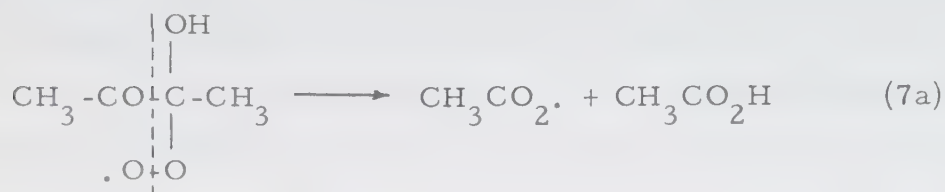


Un tel processus peut être considéré comme une addition suivie d'une décomposition du biradical formé selon



Ce processus d'oxydation a déjà été proposé par ZAIKOV et MAIZUS (⁷¹). L'augmentation de la concentration en biacétyle favorise ce processus et conduit donc à une augmentation du rendement quantique de formation de radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ et, par suite, de celui de formation d'anhydride carbonique.

Un second processus peut également intervenir : le radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ est susceptible de se décomposer selon le processus (7a)



qui constitue l'un des processus de formation du radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$.

Le radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ provient de l'abstraction d'un atome d'hydrogène par le biradical $\text{BO}_2\cdot$ selon le processus (3j) :



où ρH désigne le solvant et/ou le biacétyle.

Nous pouvons exclure l'intervention du biacétyle sur le biradical $\text{BO}_2\cdot$. Le biacétyle est un meilleur donneur d'atome d'hydrogène que le solvant [la liaison $\text{CH}_3\text{COCOCH}_2\text{-H}$ étant d'énergie plus faible que la liaison C-H d'un alcane, environ 90 kcal/mole contre environ 95 kcal/mole (⁴)] , une augmentation de la concentration en biacétyle est donc susceptible de favoriser la formation du radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ qui conduit à l'anhydride carbonique. Cependant, on observe que le rendement quantique de formation de peroxyde de biacétyle (issu de $\text{BO}_2\cdot$) est pratiquement indépendant de la concentration en biacétyle. Nous pouvons donc considérer que le radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ provient essentiellement de l'attaque du solvant par $\text{BO}_2\cdot$ même aux fortes concentrations de biacétyle.

L'augmentation de ϕ_{CO_2} avec la concentration en biacétyle est donc attribuable essentiellement au processus (6) d'oxydation du biacé-

tylène par le radical peroxyacétyle.

323 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .

Le radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ provient des trois espèces radicalaires suivantes :

- le biradical BO_2 : (processus (3b)),
- le radical BO_2H . (processus (7a)),
- le radical $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ (processus (6)).

Le processus (3h) conduit à une vitesse V_1 de formation de CO_2 d'ordre 1 par rapport à I_a . Par contre, les radicaux peroxydiques BO_2H et $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ étant susceptibles de donner lieu à des processus de recombinaison radicalaire conduisant à une vitesse de formation de CO_2 d'ordre inférieur à l'unité.

Soient V_2 et V_3 les vitesses de formation de CO_2 à partir des processus (7a) et (6) et n_1 , n_2 et n_3 les ordres relatifs à I_a correspondants. L'ordre n global peut s'écrire (cf. généralisation de l'expression déterminée au § 31)

$$n = n_1 \frac{V_1}{V} + n_2 \frac{V_2}{V} + n_3 \frac{V_3}{V} \quad \text{avec} \quad V = V_1 + V_2 + V_3$$

L'ordre n_1 est égal à l'unité (processus issu de BO_2), l'ordre n_3 peut être pris égal à 0,8 en première approximation [ordre de la vitesse de formation d'anhydride acétique (cf. § 344)].

Le processus (6) dépendant seul de la concentration en biacétyle, nous pouvons estimer la valeur de V_3/V dans les conditions "standard" (concentration en biacétyle de 0,115 mole.l⁻¹) : l'extrapolation à concentration nulle de la courbe ϕ_{CO_2} vs (biacétyle) (représentée sur la figure 36a) conduit à une valeur de 0,115 correspondant aux processus "monomoléculaires" (3h) et (7a), la part provenant du processus (6) est donc de 0,13-0,115 soit 0,015, correspondant à un rapport V_3/V de 0,13.

L'expression de n devient donc

$$n = \frac{V_1}{V} + n_2 \left(0,87 - \frac{V_1}{V} \right) + 0,105$$

Le choix d'une valeur de 1 pour n_2 conduit à $n = 0,97$; par contre, si l'on admet que le radical BO_2H . donne lieu à d'importants processus de recombinaison radicalaires, par exemple $n_2 = 0,8$, il vient

$$n \neq 0,80 + 0,2 \frac{V_1}{V}$$

sachant $0 \leq \frac{V_1}{V} \leq 0,87$, on obtient $0,80 \leq n \leq 0,97$

L'ordre expérimental global est de 1,0. Cette valeur est assez précise et l'on peut admettre

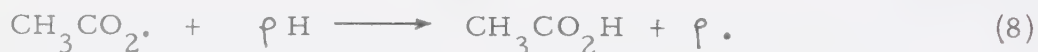
$$0,95 \leq n \leq 1,05$$

Dans ces conditions, une participation importante du processus (7a) n'est compatible qu'avec une concentration stationnaire du radical BO_2H . sensiblement proportionnelle à I_a (absence de processus de recombinaison).

33 - Formation d'acide acétique.

331 - Processus de formation d'acide acétique.

L'acide acétique peut être formé par la réaction d'un radical acétoxy sur une molécule ρH (biacétyle ou solvant) susceptible de céder un atome d'hydrogène selon le processus

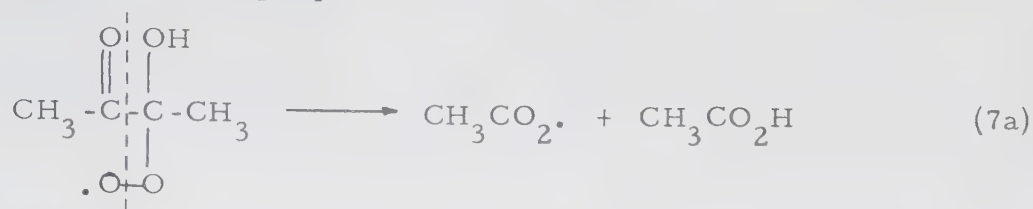


Un tel processus est exothermique : l'énergie de la liaison $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-H}$ est de 112 kcal/mole ⁽⁴⁾ contre 90 kcal/mole environ pour le biacétyle [valeur donnée pour la liaison $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-H}$ ⁽⁴⁾] et environ 95 kcal/mole pour le solvant ^(37d). Cependant, le processus (8) entre en compétition avec le processus (4a) de décomposition du radical acétoxy, processus extrêmement rapide (la durée de vie du radical est de 10^{-10} à 10^{-9} s ⁽⁸⁰⁾). Selon SZWARC ⁽⁷⁸⁾, la décomposition du peroxyde de biacétyle dans l'isooctane conduit aux radicaux $\text{CH}_3\cdot$, l'existence du radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ étant trop courte pour qu'il

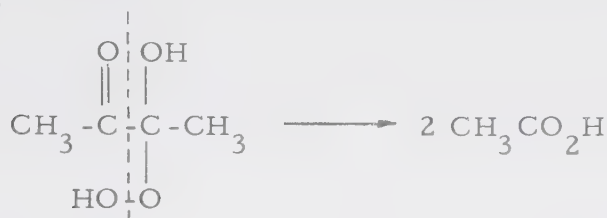
puisse donner lieu à des processus autres que la décomposition. Dans un solvant plus réactif, le thiophénol, le processus d'extraction d'un atome d'hydrogène au solvant devient compétitif avec la décomposition puisque l'on observe l'apparition de quantités importantes d'acide ⁽⁸⁴⁾; la liaison φ S-H est, en effet, très labile (75 kcal.mole ⁽⁴⁾).

Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le processus (8) ne peut donc pas être un processus efficace.

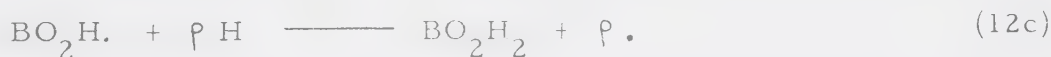
Un autre processus de formation d'acide, à partir du radical BO_2H , peut également être proposé :



Ce processus est analogue au processus proposé par BUNTON ⁽⁸⁵⁾, de décomposition du produit d'addition BO_2H_2 de l'eau oxygénée sur le biacétyle :



Remarque : ce composé BO_2H_2 peut être formé au cours de la photo-oxydation par abstraction par le radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$, d'un atome d'hydrogène selon le processus :



Ce processus est cependant peu probable, en effet, la liaison HBOO-H formé est peu énergétique (environ 90 kcal/mole pour une liaison ROO-H où R désigne un radical alkyle ^(37d)).

Si le seul processus issu du radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ correspond à la formation d'anhydride carbonique, le rendement quantique Φ_{CO_2} de formation de ce produit doit être au moins égal au rendement quantique Φ_{Ac} de formation

d'acide acétique. En effet, le processus (7a) conduit à une formation équimolaire de $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ et d'acide alors que le biradical $\text{BO}_2\cdot$ conduit également à la formation du radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ seul. Or, le rendement quantique Φ_{Ac} est plus important que le rendement Φ_{CO_2} (0,20 et 0,13 dans les conditions "standard"). Il existe donc un processus de formation d'acide autre que le processus (8a).

Le radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ peut donner lieu à un processus de décomposition (7b) conduisant à la formation de biacétyle et au radical $\text{HO}_2\cdot$:



Un tel processus est de même type que celui de décomposition des radicaux hydroperoxydiques apparaissant dans l'oxydation des alcools (⁵⁶).

Ce radical $\text{HO}_2\cdot$ est peu réactif (⁵⁶) ; il peut donner lieu à des processus de recombinaison du type



processus qui peut également intervenir avec la participation d'un autre radical peroxydique $\text{pO}_2\cdot$:



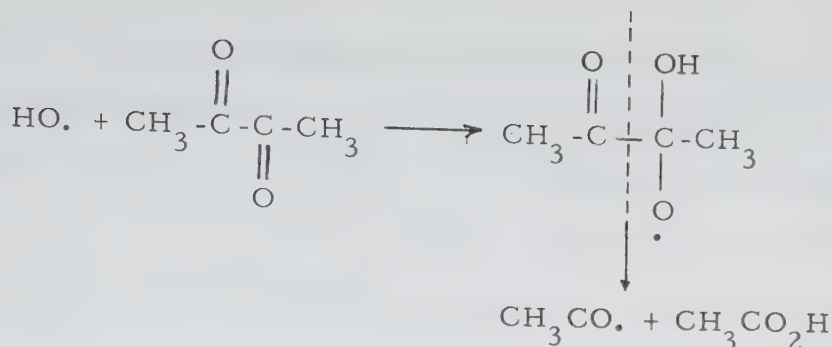
Le radical $\text{HO}\cdot$ formé peut :

- soit extraire un atome d'hydrogène au milieu selon



processus rendu très favorable par la solidité de la liaison HO-H formée (119 kcal/mole (⁴)),

- soit attaquer le biacétyle selon un processus analogue au processus (6) :



L'eau formée dans le processus (10a) peut donner lieu à la formation d'acide en réagissant sur l'anhydride, un des produits de photo-oxydation :



Remarque : le processus (11) n'est pas très efficace : nous avons réalisé l'oxydation du biacétyle par l'eau oxygénée en additionnant quelques gouttes de ce produit à une solution de biacétyle dans le décane ; on observe l'apparition d'acide acétique et également d'anhydride acétique quoique l'eau soit présente en grande quantité. Ce résultat peut être attribué à une cinétique de dissolution de l'eau extrêmement lente. Il n'est donc pas exclu que l'eau formée au cours de la photo-oxydation ne réagisse pas rapidement et se rassemble en dehors du solvant.

A ces deux processus, nous pouvons joindre également le processus d'oxydation du biacétyle par l'acide peracétique susceptible d'apparaître au cours de la photo-oxydation (voir plus loin § 341) :



Ainsi, les processus (10a), (10b) et (12b') peuvent conduire à la formation d'acide indépendamment de la formation du radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$.

En outre, l'intervention de ces processus permet d'interpréter qualitativement l'influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a et de la concentration en biacétyle sur le rendement quantique Φ_{Ac} de formation d'acide acétique (cf. figures 35b et 36a) comme nous allons le montrer dans les paragraphes qui suivent.

332 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .

L'ordre de la vitesse de formation d'acide acétique, par rapport à I_a , est de 0,90 (valeur mesurée en utilisant le cyclohexane comme solvant).

L'analyse de la formation d'anhydride carbonique indique (§ 323) que si le processus (7a) est important, la concentration stationnaire en radical BO_2H . est proportionnelle à I_a et conduit donc à une vitesse de formation d'acide d'ordre 1.

Un écart à l'ordre unité peut donc être attribuable à la participation :

- soit du processus (12b'), la vitesse de formation d'anhydride acétique étant d'ordre 0,8 par rapport à I_a ,
- soit des radicaux $\text{HO}_2\cdot$; en effet, ces radicaux donnent lieu à des processus de recombinaison radicalaire et sont donc en concentration stationnaire proportionnelle à I_a^n avec $0,5 \leq n \leq 1$ et, par suite, conduisent à la formation d'acide avec une vitesse d'ordre inférieur à l'unité.

333 - Influence de la concentration en biacétyle.

On observe (cf. figure 36a) que l'acide peut provenir à la fois d'un processus indépendant de la concentration et d'autres processus sensibles à la concentration puisque l'extrapolation de Φ_{Ac} , fonction croissante de la concentration, donne une valeur de 0,13 à concentration nulle.

Nous avons remarqué plus haut (§ 322) que la vitesse de formation du radical BO_2H . était indépendante de la concentration en biacétyle.

Le biacétyle intervient donc dans un processus ultérieur conduisant à la formation d'acide.

Les processus (10a) et (10b) sont favorisés tous deux par l'augmentation de la concentration. Toutefois, l'augmentation de la concentration est plus sensible sur (10b) que sur (10a). En effet, ce dernier processus peut avoir lieu en l'absence de biacétyle du fait de la présence

du solvant, le radical HO. étant très réactif, le processus (10a) est donc sensiblement indépendant de la concentration en biacétyle. L'influence de la concentration en biacétyle sur le rendement quantique de formation d'acide peut donc être interprétée par l'existence d'un processus d'addition (10b) relativement important.

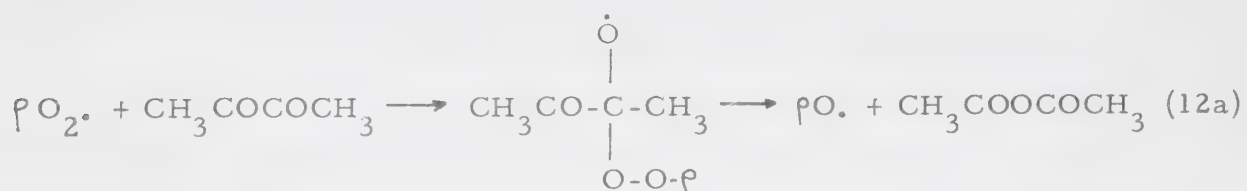
De plus, le processus (12b') est également sensible à la concentration en biacétyle puisque la formation d'anhydride acétique est elle-même dépendante de cette concentration.

34 - Formation d'anhydride acétique.

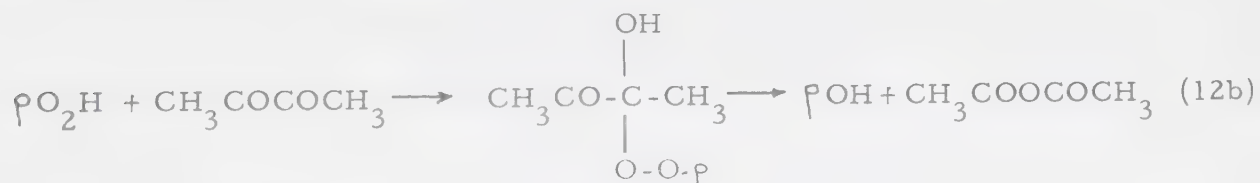
341 - Processus de formation d'anhydride acétique.

L'influence de la concentration en biacétyle sur le rendement quantique Φ_{Anh} de formation d'anhydride acétique (cf. figure 36a) indique que tout processus de formation du produit fait intervenir au moins une molécule de biacétyle puisque Φ_{Anh} tend vers une valeur sensiblement nulle lorsque la concentration tend vers zéro.

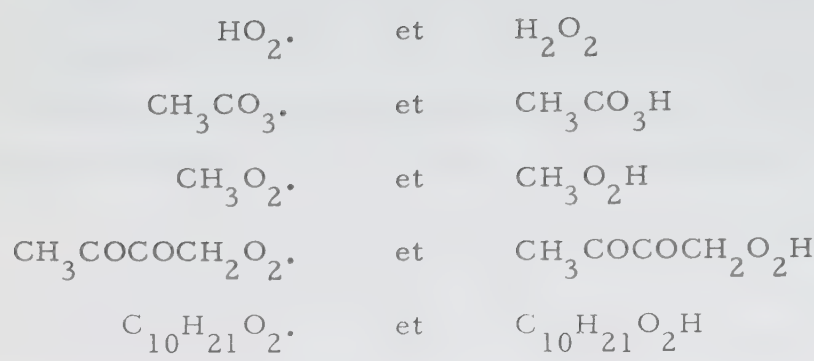
Deux types de processus peuvent être proposés correspondant - soit à l'attaque d'un radical peroxydique $\text{PO}_2\cdot$ selon le processus proposé par ZAIKOV et MAIZUS ⁽⁷¹⁾ :



- soit à l'oxydation par un produit hydroperoxydique PO_2H selon le mécanisme proposé par BUNTON ⁽⁸⁵⁾ :



$\text{PO}_2\cdot$ et PO_2H peuvent représenter une série de différents composés provenant en partie de l'oxydation du solvant ou du biacétyle (en tant que donneur d'atome d'hydrogène) :



Il n'est pas possible de préciser l'importance relative de ces différentes espèces peroxydiques dans le mécanisme de photo-oxydation aussi gardons-nous dans le cours de cet exposé la nomenclature générale $\rho\text{O}_2\cdot$ et $\rho\text{O}_2\text{H}$.

342 - Evolution thermique.

On constate que la formation d'anhydride acétique se poursuit après irradiation. Ce phénomène est mis en évidence sur la figure 39 où l'on a représenté la variation, après irradiation, de la concentration en anhydride de la solution (on a porté en ordonnées la densité optique de la solution à 1833 cm^{-1} , déduite de l'absorption du peroxyde et donc proportionnelle à la concentration en anhydride).

- Ce phénomène peut être attribué
- soit à une cinétique lente du processus (12b),
 - soit à une oxydation thermique se poursuivant dans la cellule, conduisant à la formation d'espèces peroxydiques $\rho\text{O}_2\cdot$ et $\rho\text{O}_2\text{H}$.

La difficulté d'opérer un dégazage rapide après irradiation ne permet pas de préciser l'origine de cette évolution thermique.

Remarquons que l'on observe effectivement une oxydation post-photochimique de la solution. La cinétique de l'évolution thermique observée est compatible avec l'oxydation du biacétyle par l'acide peracétique, étude rapportée en annexe VIII.

Le processus (12b) ne peut donc pas être rejeté a priori.

343 - Influence de la concentration en biacétyle.

L'influence de la concentration peut avoir plusieurs origines :

- la compétitivité entre le processus (12a) et un autre processus de disparition du radical $\rho O_2\cdot$,
- la compétitivité entre le processus (12b) et un processus de dégradation spontanée d'une substance peroxydique ρO_2H instable,
- la formation de ρO_2H à partir du radical $\rho O_2\cdot$.

Dans ce dernier cas, le biacétyle est susceptible d'intervenir comme meilleur donneur d'atome d'hydrogène que le solvant. En effet, le processus



est difficile, l'énergie de la liaison $\rho OO-H$ formée étant faible (environ 90 kcal/mole (^{37d})). Cette énergie est assez voisine de celle de la liaison $CH_3COCOCH_2-H$ du biacétyle mais largement inférieure à la liaison $C_{10}H_{21}-H$ du solvant (de l'ordre de 95 kcal/mole). L'énergie d'activation du processus d'abstraction est donc, en première approximation, supérieure à 5 kcal/mole dans le cas où ρH est le solvant. Il est donc possible que le processus (12c) ait principalement lieu avec le biacétyle.

344 - Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a .

L'ordre de la vitesse de formation d'anhydride par rapport à I_a est de 0,8, valeur largement inférieure à l'unité. La concentration en radicaux peroxydiques $\rho O_2\cdot$ est donc en moyenne proportionnelle à $I_a^{0,8}$.

Ceci indique que les radicaux $\rho O_2\cdot$ donnent lieu à des processus de recombinaison.

Les principaux processus représentant l'oxydation du système solvant-biacétyle qui entraîne la formation d'anhydride acétique, sont représentés dans le schéma cinétique page 150, où ρH désigne à la fois le solvant et le biacétyle.

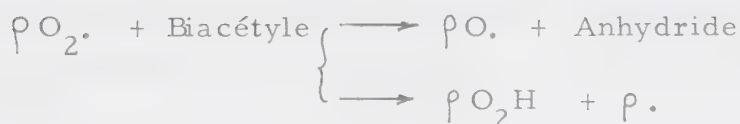
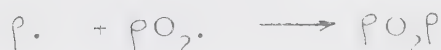
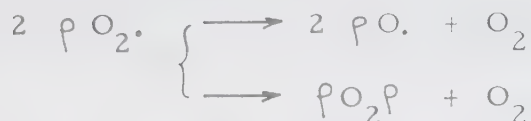
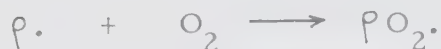
Les radicaux $\rho\cdot$ peuvent provenir, en particulier, de l'attaque du solvant par le biradical $BO_2\cdot$.

Les radicaux $\rho O\cdot$ formés peuvent donner lieu

- soit à un processus de transfert



- soit à des recombinaisons radicalaires.



Remarque : la photo-oxydation du biacétyl dans le cyclohexane conduit à la formation de cyclohexanol avec un rendement quantique de 0,07, ce qui montre l'importance du processus de transfert.

35 - Influence de la température.

351 - Correction des valeurs expérimentales.

L'étude de l'influence de la température sur différents produits de photo-oxydation indique que la formation de ces produits s'accompagne d'une énergie d'activation négative faible (-1 à -3 kcal/mole environ).

La variation de température est susceptible d'affecter deux facteurs macroscopiques, la concentration en oxygène et la viscosité du solvant.

La concentration en oxygène, (O_2), dépend peu de la température (dans le cas de l'isooctane la concentration en oxygène augmente de 20 % quand la température décroît de + 30°C à - 15°C (^{46a}), ce qui constitue le domaine de température étudié). Nous avons vu plus haut (partie III A,

§ 311) que le rendement quantique de formation de peroxyde de biacétyle était sensiblement indépendant de la concentration en oxygène (ϕ_{Per} augmente de 25 % quand la concentration en oxygène croît de 10^{-2} à 10^{-1} mole.l⁻¹). Nous pouvons donc assurer que les processus "primaires" de formation de peroxyde et d'anhydride carbonique ne sont pas affectés par la faible variation de (O₂) lorsque l'on fait varier la température.

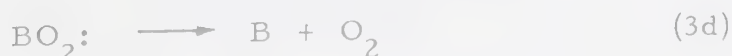
La viscosité du décane croît de 0,82 à environ 2 cp quand la température décroît de + 30 °C à - 15 °C (^{46b}). Le rendement quantique de formation de peroxyde de biacétyle dépend de la viscosité, il varie approximativement dans le rapport 1 à 0,63 lorsque la viscosité augmente de 0,82 à 2 cp (cf. figure 32c). Nous pouvons donc représenter cette variation en termes d'une "pseudo énergie d'activation" de 1,6 kcal/mole environ.

Les valeurs expérimentales rassemblées dans le tableau XI doivent donc être corrigées pour être plus représentatives du phénomène ; les valeurs réelles sont inférieures aux valeurs expérimentales de 1,6 kcal/mole, conduisant aux valeurs suivantes respectivement de - 4,9, - 3,6 et - 2,6 kcal/mole pour le peroxyde de biacétyle, l'acide acétique et l'anhydride carbonique.

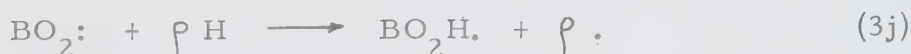
352 - Analyse de l'énergie d'activation de la photo-oxydation.

Cette énergie d'activation négative est une énergie d'activation apparente, elle indique l'existence d'un processus compétitif avec les processus de formation des produits, soumis à une énergie d'activation réelle, positive (ou du moins dont l'énergie d'activation est supérieure à celle accompagnant la formation des produits envisagés).

Puisque le peroxyde de biacétyle est lui-même astreint à ce phénomène, le biradical BO₂· apparaît être soumis à un processus de disparition ne donnant pas lieu à la formation des produits "primaires" peroxyde, CO₂, acide. Un tel processus pourrait être le processus (3d) de décomposition du biradical



Remarque : les énergies d'activation de la formation d'acide et de CO_2 sont plus faibles en valeur absolue que celle de la formation de peroxyde. Cet écart peut être interprété par l'existence d'une énergie d'activation faible, des processus



36 - Rendement quantique global de désactivation chimique.

Le rendement quantique global de désactivation chimique Φ_c provenant des états excités S_1 et T_1 s'exprime par la relation

$$\Phi_c = \frac{[k_{7a}(S_1) + k_{8a}(T_1)](O_2)}{I_a}$$

Il est possible d'estimer la valeur de Φ_c en considérant les rendements quantiques de formation des produits de photo-oxydation.

On peut en effet écrire, en accord avec le mécanisme proposé :

$$\Phi_c \geq \Phi_{\text{Per}} + \frac{1}{2}(\Phi_{\text{CO}_2} + \Phi_{\text{Ac}})$$

Cette estimation est faite par défaut ; en effet,

- d'une part, on ne tient pas compte de la formation de radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$,
- d'autre part, les rendements quantiques diminuent quand la température augmente.

Nous pouvons estimer l'importance du rendement de formation des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ en considérant l'influence de la concentration en biacétyle sur le rendement quantique de formation d'anhydride carbonique. Une partie de cet anhydride provient du processus (6) :



Une partie de l'anhydride carbonique provient donc des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$, cette participation étant d'autant plus importante que la concentration est élevée ; nous choisissons donc une valeur de Φ_c correspondant

aux concentrations les plus élevées (environ $1,1 \text{ mole.l}^{-1}$).

De plus, en choisissant les valeurs des rendements quantiques mesurés aux basses températures, nous pouvons limiter l'importance du processus (3d)



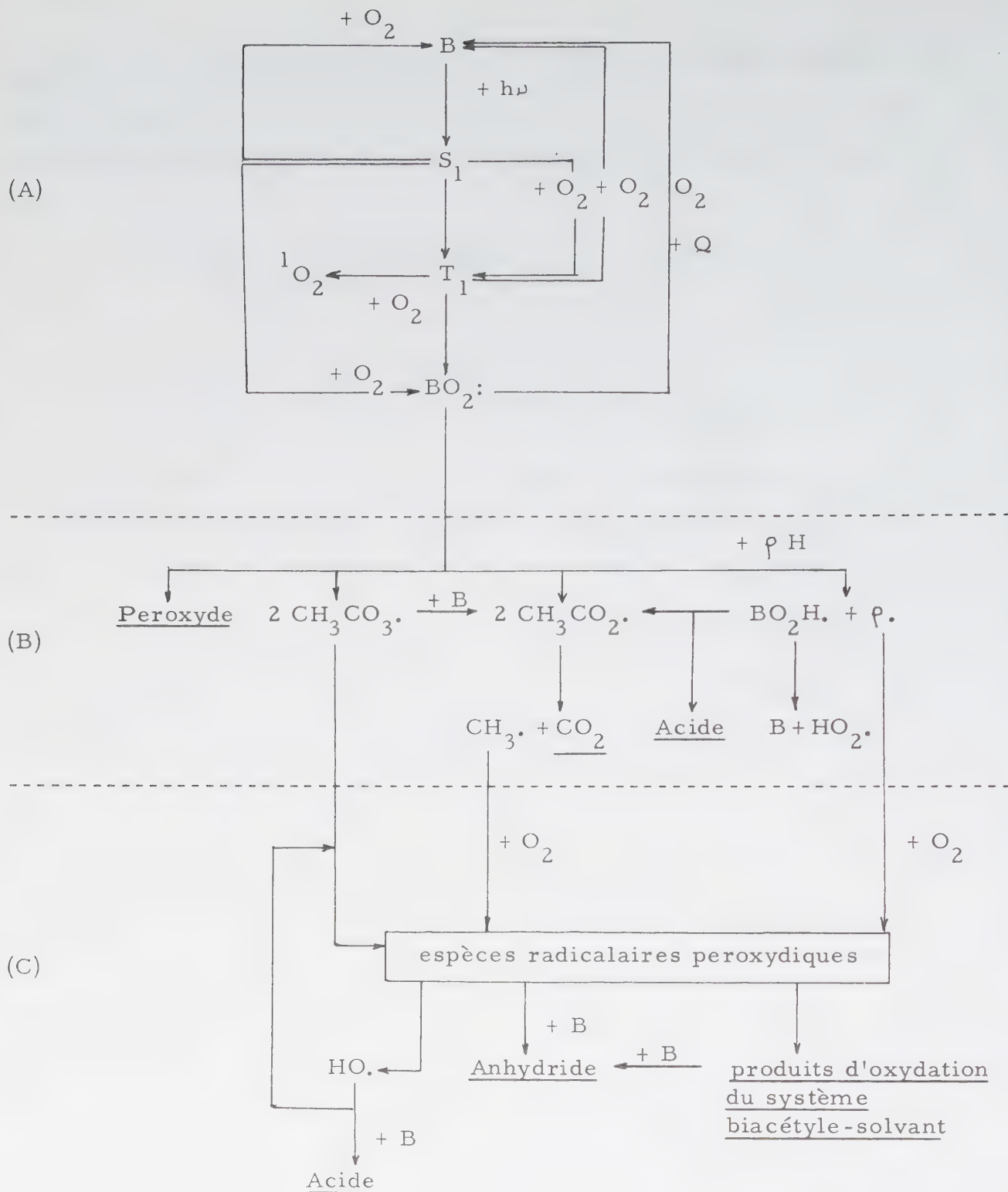
qui n'est pas accessible directement.

Ceci conduit à l'estimation suivante du rendement quantique Φ_c de désactivation chimique $\Phi_c \geq 0,33$

Remarque : cette valeur est inférieure au rendement quantique Φ_{O_2} de consommation d'oxygène (environ 0,65 dans les conditions "standard") ; en effet, il apparaît une consommation d'oxygène par les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ et $\rho\cdot$ présents dans la solution.

37 - Conclusion.

La photo-oxydation du biacétyl dans les hydrocarbures saturés peut donc être représentée par le schéma général suivant :



- (A) : processus photochimiques primaires,
 (B) : processus radicalaires primaires,
 (C) : processus radicalaires secondaires.

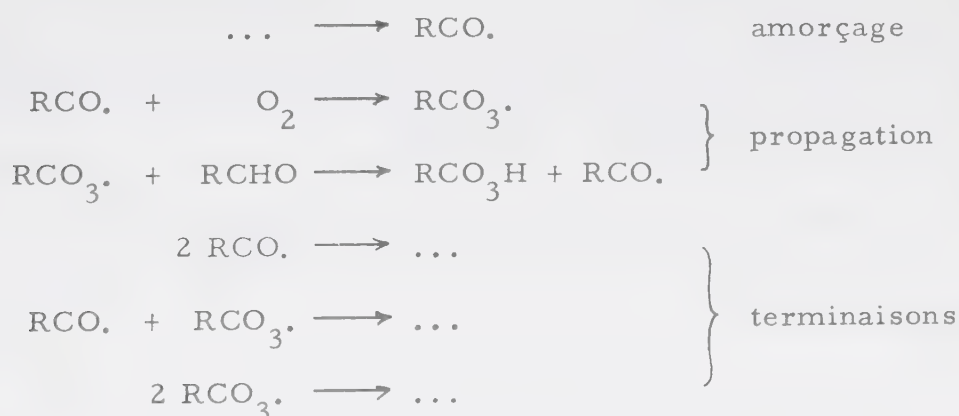
4 - INHIBITION DE LA PHOTO-OXYDATION DU BIACÉTYLE. TECHNIQUE D'AMORCAGE.

41 - Introduction.

Le biacétylène peut être utilisé comme inducteur photochimique d'oxydations en chaînes. En effet,

- il présente une bande d'absorption dans la région allant de 400 à 450 nm qui permet d'effectuer une excitation photonique sélective (de nombreux produits organiques étant transparents dans cette région),
- en présence d'oxygène, l'irradiation du biacétylène conduit, comme nous l'avons vu plus haut, à la formation d'espèces radicalaires réactives susceptibles de réaliser l'amorçage d'une réaction d'oxydation en conduisant à la formation de radicaux libres porteurs de chaînes,
- le biacétylène ne donne pas lieu à des processus d'oxydation en chaînes longues (le rendement quantique de consommation d'oxygène n'est que de 0,65 environ).

Cette technique a déjà été mise en œuvre au laboratoire dans l'étude de la photo-oxydation de l'heptanal (⁵⁶) : si nous désignons par RCHO l'aldéhyde, le mécanisme de la photo-oxydation peut s'écrire de la façon suivante :



L'amorçage peut alors être réalisé par le biacétylène excité en présence d'oxygène selon le processus :



où X est une espèce réactive apparaissant dans la photo-oxydation du biacétylène.

L'étude de l'inhibition de la photo-oxydation du biacétyle est destinée à préciser la nature de l'espèce réactive X selon la nature de la substance inhibitrice utilisée.

42 - Inhibition par les alcools.

La désactivation par les alcools présente deux avantages :

- d'une part, ces composés ne donnent pas lieu à des processus d'oxydation en chaînes longues (⁵⁶) et permettent ainsi d'observer partiellement l'évolution de la photo-oxydation du biacétyle,
- d'autre part, ils présentent un atome d'hydrogène relativement mobile susceptible d'être extrait par une espèce réactive X produite dans la photo-oxydation du biacétyle.

Nous rapportons sur la figure 40a les variations des rendements quantiques de formation de peroxyde de biacétyle Φ_{Per} , d'anhydride acétique Φ_{Anh} et d'anhydride carbonique Φ_{CO_2} , en fonction de la concentration en cyclohexanol, un des alcools utilisés pour nos expériences (réalisées dans les conditions "standard" précisées au § 131).

Nous rapportons également sur la figure 40b les résultats analogues relatifs au 1-hexanol obtenus dans les mêmes conditions.

Une étude restreinte menée en utilisant l'isopropanol conduit qualitativement à des résultats équivalents.

On observe lorsque la concentration en alcool croît :

- une augmentation très nette du rendement quantique de formation d'anhydride acétique Φ_{Anh} ,
- une diminution de celui de formation d'anhydride carbonique Φ_{CO_2} ,
- une diminution de celui de formation de peroxyde de biacétyle Φ_{Per} aux faibles concentrations en alcool suivie d'une augmentation importante.

La diminution observée sur Φ_{Per} aux faibles concentrations d'alcool R'H met en évidence l'action de l'alcool sur le biradical BO_2 : précur-

seur direct du peroxyde, action que nous pouvons représenter par le processus :



L'inhibition se manifeste également sur la formation de CO_2 ; par contre, l'effet est inverse pour l'anhydride acétique. Cette augmentation importante de Φ_{Anh} peut être interprétée comme une oxydation du biacétyle par les espèces $\text{R}'\text{O}_2\cdot$ et $\text{R}'\text{O}_2\text{H}$ formées en quantité importante au cours de l'oxydation de l'alcool.

Par contre, l'augmentation de Φ_{Per} aux fortes concentrations d'alcool n'est pas directement interprétable ; elle peut être due :

- soit à l'apparition d'un produit d'oxydation présentant une bande d'absorption infra-rouge semblable à celle du peroxyde à 1798 cm^{-1} ,
- soit à un processus annexe de formation de peroxyde où intervient l'alcool.

Nous ne nous attacherons donc qu'à l'inhibition aux faibles concentrations d'alcool mettant en évidence l'intervention du biradical $\text{BO}_2\cdot$: en tant qu'espèce réactive X issue de la photo-oxydation du biacétyle.

43 - Inhibition par le cumène.

A des concentrations voisines de celles utilisées pour les alcools ($0,75 \text{ mole.l}^{-1}$), la perturbation apportée par le cumène à la photo-oxydation du biacétyle est beaucoup plus faible. On observe :

- d'une part, aucune modification sensible des rendements quantiques

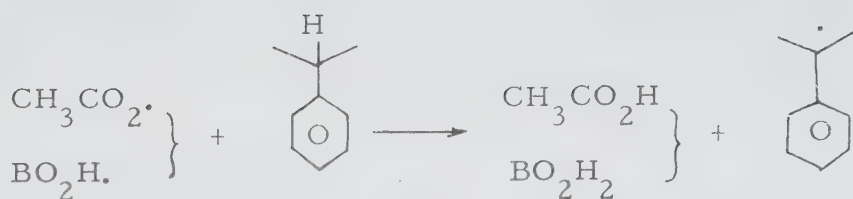


- d'autre part, une diminution faible de Φ_{CO_2} comme l'indique la figure 41.

Le cumène n'intervient donc pas pratiquement pas sur le biradical $\text{BO}_2\cdot$ et l'inhibition de la formation de CO_2 est donc attribuable à l'action du cumène

- soit sur le radical acétoxy $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$,
- soit sur le radical BO_2H .

selon



Cette inhibition par le cumène devrait également perturber la formation d'acide acétique ; cependant, la mesure de ϕ_{Ac} n'est pas suffisamment précise pour que cette diminution soit mesurable.

Remarque 1 : la liaison C-H relative à l'atome d'hydrogène mobile du cumène est relativement faible (environ 75 kcal/mole ⁽⁴⁾). L'attaque par le radical $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ n'est donc pas exclue.

Remarque 2 : la liaison R'-H des alcools (hydrogène en α du groupe hydroxyle) est d'énergie relativement plus élevée que celle de la liaison C-H du cumène (environ 90 kcal/mole pour $\text{CH}_3\text{CHOH-H}$ contre 75 kcal/mole ⁽⁴⁾). L'inhibition très importante observée avec les alcools peut être due à la formation de liaisons "hydrogène" entre le biacétyle (contenant deux fonctions cétoniques) et l'alcool.

44 - Conclusion.

Selon la réactivité de l'inhibiteur envisagé, nous pouvons distinguer plusieurs cas :

a) désactivation de l'état triplet T_1^* :

c'est le cas de l'anthracène (voir partie III A, § 312).

Ce type d'inhibition peut aussi avoir lieu avec un inhibiteur chimique très réactif comme, par exemple, l'hydroquinone dont la constante de vitesse de désactivation de T_1 est du même ordre de grandeur que celle correspondant à la désactivation par l'anthracène ⁽¹⁹⁾.

* nous ne considérons pas ici la désactivation de l'état singulet, de très courte durée de vie. Remarquons cependant qu'il peut également intervenir une inhibition de la formation de $\text{BO}_2\cdot$ provenant de l'état singulet mais cette part est généralement très faible.

b) réaction sur le biradical $\text{BO}_2\cdot$:

cas des alcools (1-hexanol, cyclohexanol, isopropanol).

c) réaction sur le radical acétoxy $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ ou le radical $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ (ou autres radicaux formés ultérieurement) : cas du cumène.

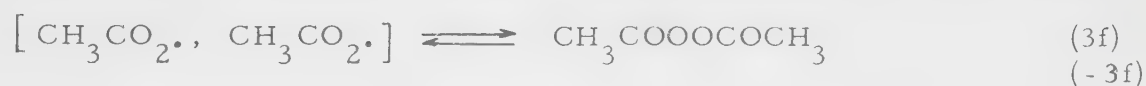
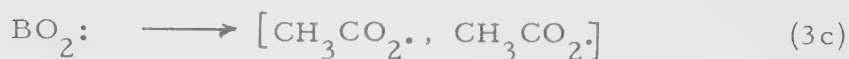
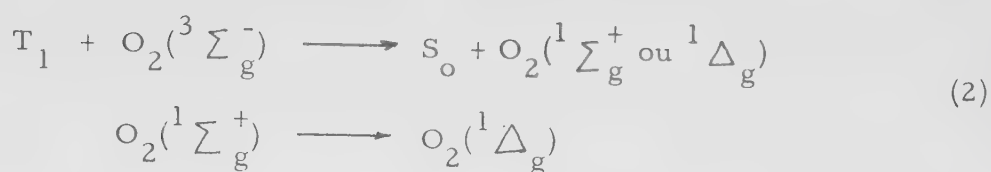
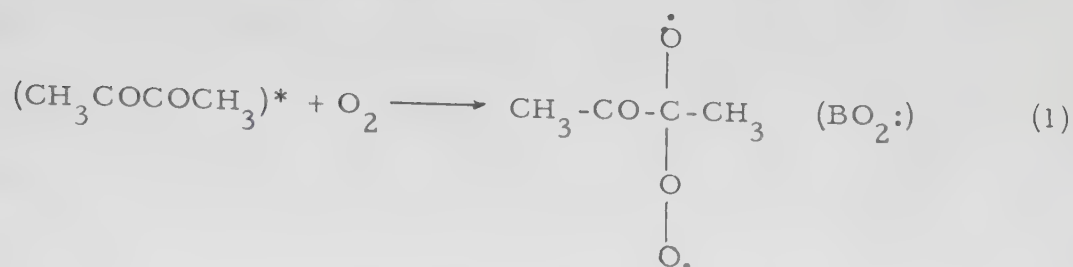
Dans le cas de l'heptanal et d'autres aldéhydes, cette inhibition est du type (b). En effet :

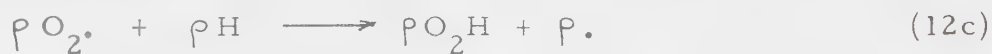
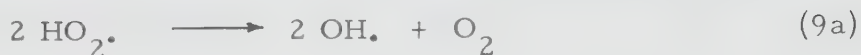
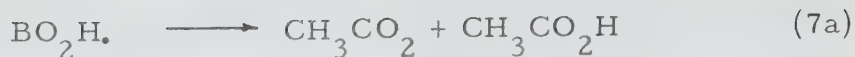
- d'une part, la constante de désactivation de l'état triplet T_1 est trop faible (constante de vitesse de $2,7 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (⁵⁶)) pour que cette désactivation soit compétitive avec celle de l'oxygène même aux fortes concentrations d'heptanal (les deux inhibitions seraient équivalentes pour un rapport de concentrations (Heptanal)/(O_2) de $2 \cdot 10^5$). Dans les conditions normales d'oxydation photo-sensibilisée, (O_2) varie entre 10^{-3} et $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ (pression allant de 0,1 à 1 atm) et la concentration maximale en heptanal est de $7,45 \text{ mole.l}^{-1}$ (heptanal pur), ce rapport est donc au plus de $7 \cdot 10^3$ c'est-à-dire que la désactivation par l'oxygène est dans le cas le moins favorable 30 fois plus efficace que celle de l'heptanal.
- d'autre part, l'heptanal possède un atome d'hydrogène plus mobile que celui des alcools (l'énergie de liaison de cet atome est de l'ordre de 88 kcal/mole pour l'acétaldéhyde et de 90 kcal/mole pour l'éthanol (⁴)). Cette plus grande mobilité est, en partie, à l'origine d'une oxydation en chaînes longues. De plus, des interactions polaires peuvent intervenir entre le biacétyl et les aldéhydes. L'heptanal est donc susceptible de réagir sur le biradical $\text{BO}_2\cdot$: ce qui constitue le processus d'amorçage photosensibilisé par le biacétyl.

Remarque : la comparaison des vitesses d'oxydation photochimique et photo-sensibilisée par le biacétyl du benzaldéhyde permet d'estimer le rendement quantique de formation de porteurs de chaînes dans la photosensibilisation. Ce rendement quantique est celui de formation du biradical $\text{BO}_2\cdot$, estimé à $1 \pm 0,5$ par ANDRE (⁵⁶). Remarquons que cette valeur est plus élevée que la limite inférieure déjà proposée de 0,33 (§ 36). En effet, dans notre dé-

termination par défaut, nous ne pouvons pas estimer le rendement quantique de formation du biradical BO_2 : n'ayant pas donné naissance à du peroxyde de biacétyle ou aux radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$, $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ et $\text{BO}_2\text{H}\cdot$, radicaux primaires. Si la désactivation par l'aldéhyde est suffisamment efficace, il est normal d'obtenir alors une valeur plus élevée.

TABLEAU DES PROCESSUS (Partie III B)





RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons exposé les résultats de nos recherches concernant l'étude des processus primaires photochimiques et photophysiques du biacétylène et du système biacétylène-oxygène en phase liquide.

Dans une première partie, nous avons analysé la transition non radiative entre les états excités singulets du biacétylène S_2 et S_1 .

Dans une seconde partie, nous avons mis en évidence un deuxième état triplet du biacétylène en solution aqueuse et nous avons déterminé le mécanisme de population de cet état.

Dans une troisième partie, nous avons

- d'une part, analysé le mécanisme de désactivation des états excités du biacétylène par l'oxygène,
- d'autre part, étudié la photo-oxydation du biacétylène.

1 - TRANSITION ENTRE LES ETATS EXCITES SINGULETS DU BIACETYLE.

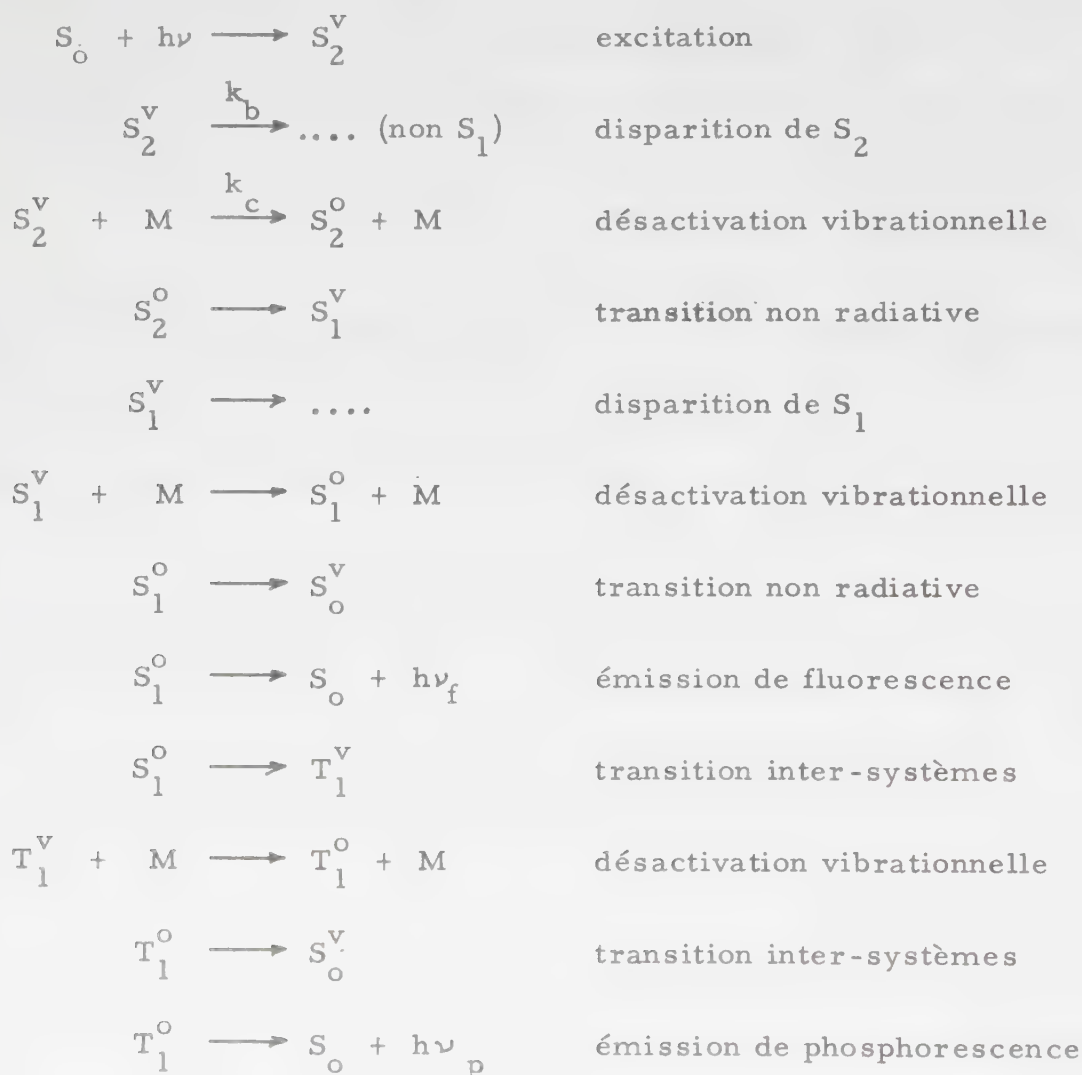
Le biacétylène présente deux bandes d'absorption dans le domaine habituel d'irradiation correspondant à la promotion de la molécule, soit dans un état excité S_1 (environ 65 kcal/mole) soit dans un second état singulet S_2 (environ 90 kcal/mole).

Par excitation du biacétylène dans son second état excité S_2 , il n'est pas possible de mettre en évidence une émission de fluorescence provenant de cet état. En accord avec la règle de KASHA, c'est l'émission de fluorescence provenant de S_1 qui est observée, mettant en évidence l'existence de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$.

L'émission de phosphorescence issue du premier état triplet T_1 est également observée, à la suite de la transition inter-systèmes $S_1 \longrightarrow T_1$ par excitation du biacétylène dans l'un ou l'autre de ses états singulets S_2 ou S_1 : la nature des processus issus de S_1 ne dépend pas du processus de population de cet état (absorption d'un photon par l'état fondamental S_1 ou transition à partir d'un état excité supérieur $S_2 \longrightarrow S_1$).

11 - Cas des solvants inertes.

En phase liquide, la transition observée entre les états S_2 et S_1 est très efficace (de l'ordre de 100 %). Le mécanisme de cette transition fait intervenir une transition non radiative, le solvant réalisant une désactivation vibrationnelle. Un mécanisme faisant intervenir une décomposition suivie d'une recombinaison radicalaire chimiluminescente peut être exclu. De plus, la population de l'état triplet T_1 intervient exclusivement par celle de l'état S_1 . Le mécanisme global peut être représenté par les processus suivants :



les symboles S_2^v , S_1^v , T_1^v , S_0^v représentant des états vibrationnellement excités de S_2 , S_1 , T_1 , S_0 respectivement et M représentant le solvant.

Le rendement φ_c de la transition $S_2 \longrightarrow S_1$ peut être exprimé

par la relation :

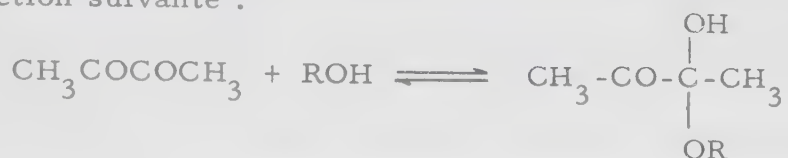
$$\varphi_c = \frac{k_c (M)}{k_b + k_c (M)}$$

Deux cas limites retiennent notre attention :

- en phase liquide $k_b \ll k_c (M)$ $\varphi_c \neq 1$
- en phase gazeuse $k_b \gg k_c (M)$ $\varphi_c \neq 0$

12 - Cas de l'eau et du méthanol.

Lorsque le biacétyle est en solution dans l'eau ou le méthanol, il apparaît un processus d'addition du solvant ROH sur le biacétyle, selon la réaction suivante :



L'excitation de la solution dans le domaine d'absorption du biacétyle correspondant à l'excitation dans le second état singulet S_2 conduit à une absorption parasite par l'hydrate ou l'hémiacétal, ce qui a deux conséquences :

- d'une part, seule une fraction de la lumière absorbée réalise l'excitation du biacétyle,
- d'autre part, il apparaît une émission de fluorescence du composé d'addition.

Dans ces conditions, il n'est plus possible de proposer une valeur de φ_c lorsque l'eau est le solvant. Dans le cas du méthanol, φ_c est de l'ordre de l'unité.

Remarque : méthode d'ISHIKAWA-NOYES.

Ces auteurs ont proposé une méthode de détermination des rendements quantiques de transition inter-systèmes (singulet $\rightarrow$ triplet) en utilisant le biacétyle. Cette technique a été mise au point en phase gazeuse, dans les conditions où $\varphi_c = 0$. En phase liquide, il convient donc d'effectuer une correction.

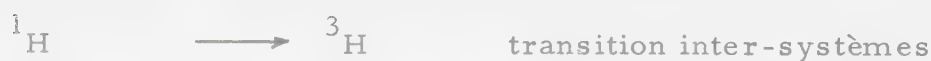
2 - SECOND ETAT TRIPLET DU BIACÉTYLE.

La photolyse du biacétyle conduit, particulièrement en phase aqueuse, à la formation d'un produit énolique. La formation de ce produit intervient par excitation du biacétyle dans l'un ou l'autre de ses états excités S_1 et S_2 . Nous avons étudié le mécanisme de formation de ce produit en solution aqueuse, en utilisant la spectrophotométrie ultra-violette comme méthode d'analyse quantitative.

L'étude de l'inhibition de la photoénolisation par divers désactivants montre que le photoproduit est formé spécifiquement à partir d'un second état triplet T_2 . Dans l'eau, l'énergie de cet état est estimée à 70 kcal/mole et sa durée de vie à 2.10^{-6} s.

L'étude de l'influence des facteurs macroscopiques sur la photoénolisation permet de déterminer le mécanisme de population de T_2 :

- par excitation du biacétyle dans son premier état singulet S_1 , T_2 est peuplé par une transition inter-systèmes endothermique $S_1 \longrightarrow T_2$, dont l'énergie d'activation est estimée à 5 kcal/mole,
- par excitation du biacétyle dans son second état singulet S_2 , T_2 est peuplé par une transition inter-systèmes $S_2 \longrightarrow T_2$, dépourvue d'énergie d'activation ; ce processus est accompagné, en solution aqueuse, d'une sensibilisation par l'hydrate, réalisant une absorption parasite, selon le mécanisme suivant :



où H , ${}^1H$, ${}^3H$ représentent respectivement l'état fondamental et les états excités singulet et triplet de l'hydrate et S_0 l'état fondamental du biacétyle.

Dans les solvants inertes, il n'a pas été possible d'observer avec certitude la formation de ce produit énolique et donc de mettre en

évidence le second état triplet T_2 .

La photolyse du biacétylène conduit à la formation d'un produit inhibiteur de l'émission de phosphorescence. L'énol est susceptible de réaliser cette désactivation, mais n'apparaît pas être le principal responsable de l'inhibition.

3 - INTERACTION ENTRE ETATS EXCITES DU BIACETYLE ET OXYGENE.

L'interaction entre l'oxygène et les états excités fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Ces études ont porté essentiellement sur les composés aromatiques. Nous nous sommes intéressés à ce phénomène dans le cadre de l'étude du biacétylène.

31 - Etude cinétique de la désactivation des états excités du biacétylène par l'oxygène.

Le biacétylène présente à la fois une émission de fluorescence, issue de l'état singulet S_1 , et une émission de phosphorescence, issue de l'état triplet T_1 . Il est donc possible d'étudier par une méthode directe l'interaction entre l'oxygène et ces deux états excités, en analysant l'inhibition par l'oxygène des émissions de fluorescence et de phosphorescence.

De plus, l'existence de la transition non radiative entre les états S_2 et S_1 permet également d'étudier la réactivité de l'oxygène vis-à-vis de l'état S_2 .

Nous avons pu montrer que :

- l'oxygène est totalement inactif vis-à-vis de l'état singulet S_2 , l'absence d'un processus de désactivation pouvant être due à la très courte durée de vie de cet état excité supérieur,
- l'état triplet T_2 (mis en évidence en solution aqueuse) est désactivé par l'oxygène (inhibition de la photoénolisation), mais il n'a pas été possible de déterminer les caractéristiques cinétiques de la désactivation,
- les états singulet S_1 et triplet T_1 sont tous deux désactivés par l'oxygène, les constantes de vitesse des deux processus étant du même ordre de

grandeur (voisines de $10^9 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Notre étude cinétique a donc porté essentiellement sur la désactivation par l'oxygène des états S_1 et T_1 .

Les constantes de vitesse globales des processus de désactivation de S_1 et T_1 sont pratiquement indépendantes de la viscosité.

Ce phénomène ne peut être interprété que par l'intervention d'une interaction entre l'oxygène et le biacétyl excité (formation équilibrée d'un complexe instable).

L'étude de la photo-oxydation, dont nous détaillons le mécanisme plus loin, permet de préciser la nature des processus de désactivation :

- la désactivation des états singulet et triplet intervient partiellement par voie chimique ; cependant, sous pression atmosphérique d'oxygène, la photo-oxydation provient essentiellement de la désactivation chimique de l'état triplet,
- dans le cas de l'état triplet, la désactivation chimique a lieu par un processus par choc, dépendant de la viscosité, alors que les processus physiques d'importance équivalente sont pratiquement indépendants de la viscosité, conduisant à une constante globale de vitesse globale également peu sensible à la viscosité.

La désactivation par l'oxygène des états excités apparaît très différente dans le cas du biacétyl (composé cétonique) et dans celui des hydrocarbures aromatiques, où les processus sont essentiellement de nature physique et beaucoup plus efficaces.

vi - Mécanisme de la photo-oxydation du biacétyl en solvant inerte.

L'étude de la photo-oxydation a été menée dans les hydrocarbures saturés, essentiellement dans le décane.

L'identification et le dosage des produits de photo-oxydation sont réalisés par spectrophotométrie infra-rouge et par chromatographie

en phase gazeuse.

La nature des produits de la photo-oxydation du biacétyl et leur rendement quantique de formation mesurés dans les conditions expérimentales suivantes :

- solvant : décane,
- température : 6 ° C,
- excitation : 405 nm,
- concentration en biacétyl : $(B) = 0,115 \text{ mole.l}^{-1}$,
- concentration en oxygène : $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$,
- intensité lumineuse absorbée : $6.10^{-4} \text{ E.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

sont présentés dans le tableau ci-dessous :

produit de photo-oxydation	rendement quantique d'apparition
acide acétique	0,24
anhydride acétique	0,13
peroxyde de biacétyl	0,06
CO ₂	0,13
CH ₄	0,006
C ₂ H ₆	0,00015
méthanol	0,02
acétate de méthyle	0,006

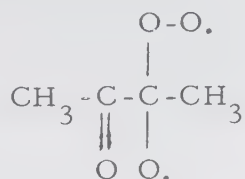
La désactivation physique, par l'oxygène, de l'état triplet est susceptible de conduire à la formation d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ et de biacétyl dans l'état fondamental B selon le processus :



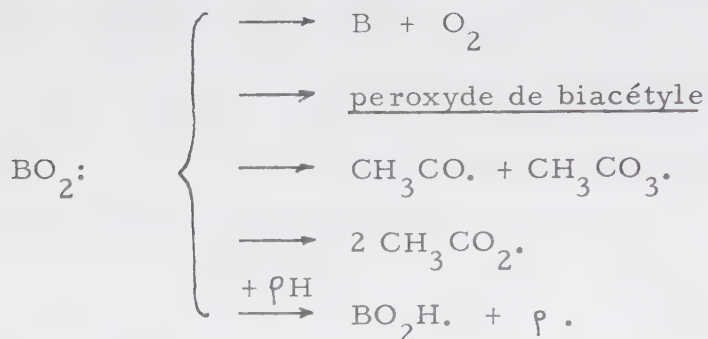
Cependant, dans les conditions expérimentales (solvant inerte), l'oxygène singulet apparaît ne pas être réactif et, s'il existe, ne conduit pas à

une oxydation du biacétyle.

La désactivation chimique, par l'oxygène, du biacétyle excité B^* conduit au biradical instable $BO_2\cdot$ de structure :

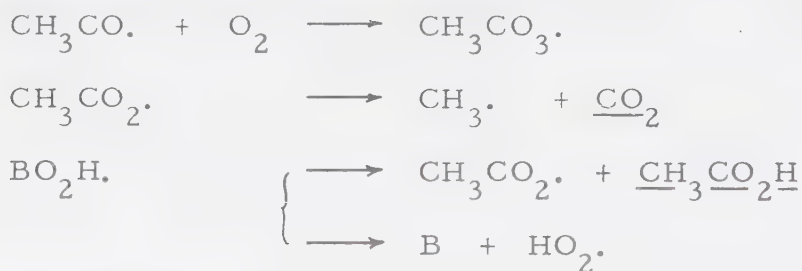


Ce biradical donne lieu aux processus de disparition suivants :



où ρH désigne le solvant et/ou le biacétyle, susceptibles tous deux de céder un atome d'hydrogène à un radical réactif.

Les espèces radicalaires "primaires" ainsi formées disparaissent du milieu par les processus suivants :



Les radicaux $HO_2\cdot$, peu réactifs, peuvent donner naissance, par recombinaison radicalaire à des radicaux $HO\cdot$. Ces radicaux conduisent alors à la formation d'acide acétique :

- soit en attaquant le biacétyle selon le processus



- soit en donnant de l'eau, susceptible d'hydrater l'anhydride acétique

formé au cours de la photo-oxydation.

On observe la formation d'une faible quantité de méthane et d'éthane provenant du radical $\text{CH}_3\cdot$, mais les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\rho\cdot$ donnent essentiellement lieu à un processus d'oxydation conduisant aux radicaux peroxydiques $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ et $\rho\text{O}_2\cdot$.

Ces radicaux, auxquels se joignent les radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$, $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ et $\text{HO}_2\cdot$ conduisent à une oxydation du système biacétyle-solvant, ainsi qu'à la formation d'anhydride acétique et éventuellement d'acide acétique.

L'ensemble des processus impliqués dans la photo-oxydation du biacétyle en phase liquide est représenté par le schéma général page 174.

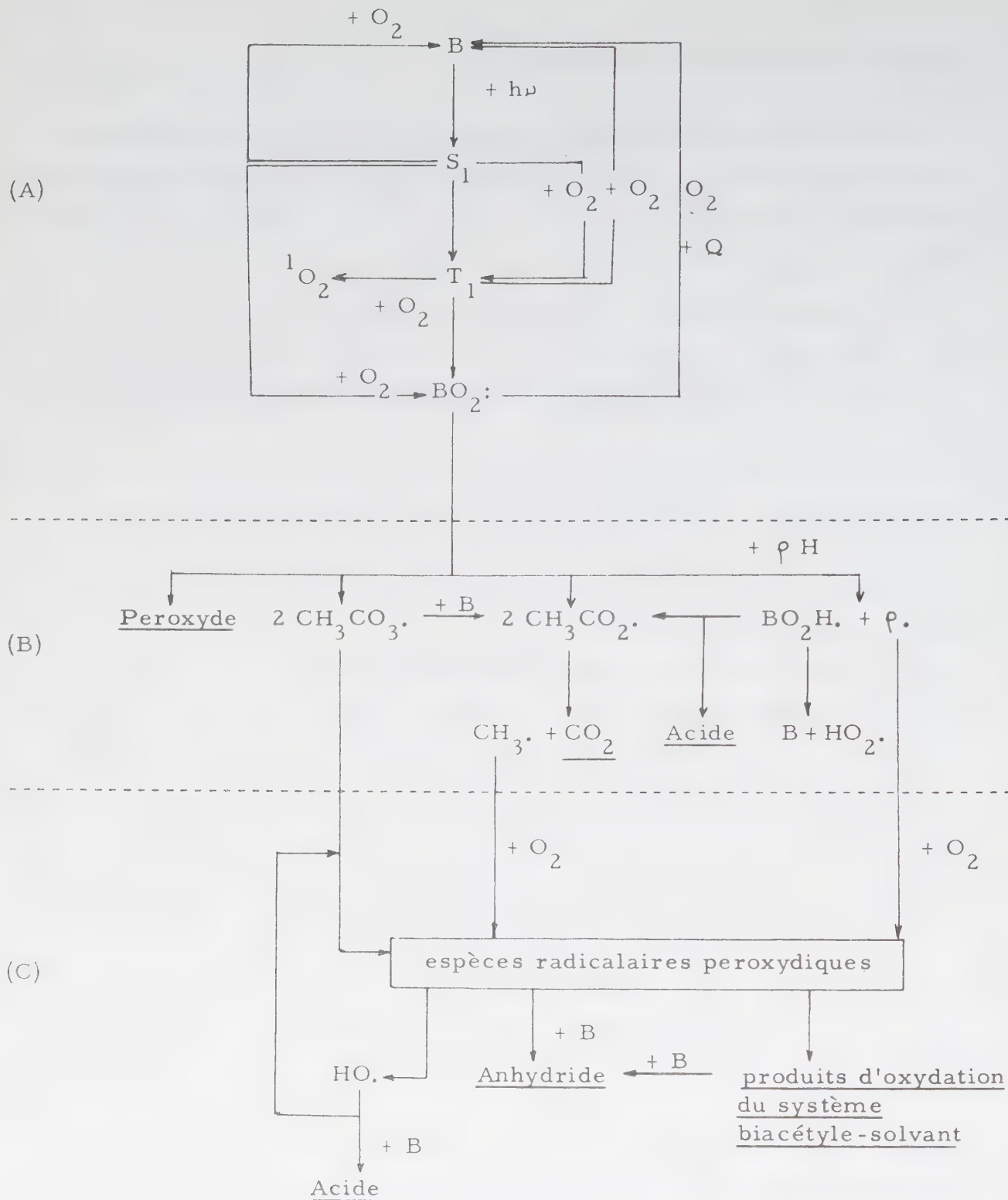
L'étude de l'inhibition de la photo-oxydation montre que cette inhibition peut intervenir à plusieurs stades :

- soit au niveau de l'état triplet (cas de l'anthracène),
- soit au niveau du biradical $\text{BO}_2\cdot$ (cas des alcools),
- soit au niveau des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$, $\text{BO}_2\text{H}\cdot$ etc ... (cas du cumène).

Le biacétyle a déjà été utilisé pour réaliser un amorçage photochimique d'oxydations en chaînes d'aldéhydes RCHO . Dans ces conditions, le processus d'amorçage a lieu essentiellement selon le processus :



Ainsi, ce travail nous a permis d'acquérir des informations sur les processus primaires photophysiques et photochimiques du biacétyle en phase liquide, en présence et en l'absence d'oxygène. Ce travail nous a donné l'occasion de développer au laboratoire de nouvelles techniques (spectrofluorimétrie, mesure de durée de vie par éclair, ...) et il nous paraît qu'il sera intéressant d'étendre le domaine de cette étude :



(A) : processus photochimiques primaires,

(B) : processus radicalaires primaires,

(C) : processus radicalaires secondaires.

- soit en développant de nouvelles techniques spectroscopiques (spectroscopie d'absorption par éclair, par exemple),
- soit en utilisant les techniques mises au point pour comparer les processus photochimiques et photophysiques du biacétylène à ceux d'autres composés homologues.

-:-:-:-:-

A N N E X E S

A N N E X E I

SPECTROFLUORIMETRE : DESCRIPTION DE L'APPAREIL

-:-:-:-

Le schéma général de l'appareil est représenté sur la figure 42. Il comprend :

- une source lumineuse L constituée par une lampe à xénon, haute pression, de puissance 150 W,
- un monochromateur d'excitation ME permettant de sélectionner le domaine d'excitation à une longueur d'onde λ_e donnée comprise entre 200 et 800 nm, avec une largeur spectrale * pouvant varier de 0,5 à 20 nm **,
- un compartiment cellule,
- un monochromateur d'analyse MA sélectionnant la lumière qui provient de la cellule à 90° de la direction de la lumière excitatrice ; ce monochromateur est ici du même type que le monochromateur d'excitation,
- un détecteur PM constitué par un photomultiplicateur du type IP 28,
- un enregistreur E dont le déroulement peut être synchronisé avec le défilement des longueurs d'onde du monochromateur d'excitation ou de celui d'analyse.

1 - LAMPE A XENON.

La lampe à xénon présente un spectre d'émission continu dans le domaine de la lumière ultra-violette et visible. La région comprise entre 450 et 500 nm présente, en outre, un spectre de raies (cf. figure 43).

2 - MONOCHROMATEURS.

Il faut distinguer le spectre d'émission de la lampe et le spectre de la lumière excitatrice, lumière perçue à la sortie du monochromateur d'excitation ME et qui réalise l'excitation du produit présent dans la cellule. En effet, le pourcentage d'intensité lumineuse réfractée, dans le premier ordre, par le réseau dépend de la longueur d'onde, prenant une valeur maxi-

* on appelle largeur spectrale $\Delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur du spectre de la lumière sortant du monochromateur. Dans les conditions normales de fonctionnement (fentes d'entrée et de sortie de même largeur) les longueurs d'onde sélectionnées sont comprises entre $\lambda - \Delta\lambda$ et $\lambda + \Delta\lambda$ et l'intensité maximale correspond à la longueur d'onde centrale λ .

** la présence de lumière parasite nécessite généralement l'interposition d'un filtre.

male à la longueur d'onde de "blaze".

Ce phénomène détermine, pour une large part, l'efficacité du monochromateur, soit le pourcentage de transmission $R(\lambda)$ de la longueur d'onde sélectionnée.

Ainsi, si $I(\lambda)$ est l'intensité émise par la lampe à la longueur d'onde λ , l'intensité de la lumière excitatrice $I_e(\lambda)$ sera $I(\lambda) \cdot R(\lambda)$.

Le spectre de la lumière excitatrice est obtenu en mesurant $I_e(\lambda)$ à l'aide d'une thermopile, détecteur peu sensible mais donnant un signal proportionnel à la puissance lumineuse reçue ; ce signal est converti en une grandeur proportionnelle au nombre de photons émis par unité de temps et de surface par l'emploi de la formule de PLANCK $E = h\nu$ dans laquelle les symboles suivants représentent

E : l'énergie exprimée en erg,

ν : la fréquence en s^{-1}

h : la constante de PLANCK ($6,626 \cdot 10^{-27}$ erg. s^{-1}).

Remarque : la faible sensibilité de la thermopile impose le choix d'une grande largeur spectrale du monochromateur d'excitation afin de bénéficier d'une énergie lumineuse suffisante. Le graphe représenté sur la figure 44 correspond à une largeur spectrale de 5 nm. Dans ces conditions, les raies du spectre d'émission de la lampe ne sont pas apparentes. Nous rapportons sur la figure 43 le spectre de la lumière excitatrice tracé en utilisant le photomultiplicateur comme détecteur, la largeur spectrale utilisée est alors de 1 nm et la résolution est nettement supérieure. Remarquons toutefois que ce spectre n'a qu'une valeur qualitative.

Le monochromateur d'analyse MA présente les mêmes caractéristiques que le monochromateur d'excitation ; le spectre d'émission de la solution contenue dans la cellule d'analyse est donc également perturbé par l'efficacité variable du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.

3 - PHOTOMULTIPLICATEUR.

Le photomultiplicateur présente une réponse proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue mais cette réponse dépend de la longueur d'onde.

Les variations de la réponse du photomultiplicateur $P(\lambda)$ peuvent être déterminées en comparant le signal de ce détecteur au signal d'une thermopile qui donne une réponse constante en énergie reçue quelle que soit la longueur d'onde.

La figure 45 représente la variation de $P(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde. Cette grandeur est déterminée à un facteur près par le rapport de l'intensité excitatrice mesurée avec le photomultiplicateur à l'intensité excitatrice mesurée en utilisant la thermopile comme détecteur (intensités exprimées en photons). On constate que $P(\lambda)$ varie considérablement et devient pratiquement nul pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm.

Remarque 1 : la mesure de $P(\lambda)$ est imprécise dans deux régions comme l'indique la dispersion des points expérimentaux

- d'une part, en dessous de 250 nm, l'intensité de la lumière émise excitatrice étant trop faible pour être détectée par la thermopile avec précision,
- d'autre part, dans le domaine compris entre 390 et 490 nm où la lampe à xénon présente un spectre de raies.

Remarque 2 : les spectres d'émission de fluorescence et de phosphorescence expérimentaux doivent être corrigés : si à une longueur d'onde d'émission le signal donné par le photomultiplicateur est $I_F(\lambda)$, la valeur corrigée $I'_F(\lambda)$ correspondante s'écrit

$$I'_F(\lambda) = I_F(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot P(\lambda)$$

A N N E X E I I

SPECTROFLUORIMETRE : EFFICACITE DE LA CELLULE

-:-:-:-

1 - DEFINITION DE L'EFFICACITE DE LA CELLULE.

Considérons un élément dV de volume de solution en un point donné de la cellule. Après absorption de la lumière excitatrice, l'émission a lieu d'une façon isotrope dans tout l'espace (le temps de relaxation de rotation, environ 10^{-12} s étant très petit devant la durée de vie des espèces excitées considérées, environ 10^{-8} s au moins). Seule une fraction de cette lumière émise est captée par le détecteur, la valeur de cette fraction dépendant à la fois du système optique et de la géométrie de l'appareil.

Le monochromateur d'analyse sélectionne les rayonnements de longueur d'onde comprise entre $(\lambda_0 - \Delta\lambda)$ et $(\lambda_0 + \Delta\lambda)$, λ_0 représentant la longueur d'onde affichée et $\Delta\lambda$ la largeur spectrale. Cependant, tous les rayonnements de longueur d'onde convenable ne sont pas captés par le détecteur. En effet, la probabilité d'atteindre le détecteur dépend de la position du volume dV émissif car la cellule est "vue" par le monochromateur sous un angle assez étroit.

La répartition de l'émission au sein de la cellule dépend de la densité optique. La proportion d'émission de longueur d'onde convenable parvenant au détecteur varie donc également en fonction de la densité optique. Nous désignerons cette proportion par E , efficacité de la cellule.

Ainsi, pour une longueur d'onde donnée, l'intensité d'émission détectée I_E dépend

- d'une part, de l'intensité absorbée dans l'ensemble de la cellule I_A ,
 - d'autre part, de l'efficacité de la cellule E
- selon la loi

$$I_E = E \cdot \varphi \cdot I_A \cdot f'(\lambda) \quad (1)$$

φ étant le rendement quantique d'émission et $f'(\lambda)$ un facteur dépendant de la longueur d'onde déterminé par l'efficacité du monochromateur et par le spectre d'émission du produit.

2 - ANALYSE D'UN MODELE SIMPLIFIE.

Nous supposons que, quelle que soit la longueur d'onde comprise entre $(\lambda_0 - \Delta\lambda)$ et $(\lambda_0 + \Delta\lambda)$, la cellule peut être divisée en deux zones :

- l'une émissive avec une efficacité constante,
- l'autre non émissive, d'efficacité nulle.

La lumière excitatrice est considérée comme un faisceau parallèle homogène. L'intensité absorbée par unité de volume I_a étant constante en tous points du faisceau, dans un plan parallèle à la face d'entrée. L'anisotropie de l'excitation n'a lieu que selon la direction du faisceau, I_a diminuant lorsque l'on s'éloigne de la face d'entrée, comme le schématise la figure 46.

Nous considérons la zone émissive comme un parallélépipède à côtés parallèles à ceux de la zone irradiée et de même centre, cette disposition étant représentée sur la figure 46, est approximativement la même que celle observée sur le spectrofluorimètre.

L'intensité excitatrice incidente étant désignée par I_e , I_A s'exprime alors en fonction de la densité optique D selon l'expression

$$I_A = I_e \cdot (1 - 10^{-D})$$

Soit I_{AE} l'intensité absorbée dans le volume émissif, l'efficacité de la cellule est alors

$$E = \frac{I_{AE}}{I_A},$$

pour le modèle proposé, E peut s'exprimer simplement selon la relation

$$E = \alpha \frac{\text{sh} \left(\gamma \frac{2,3 D}{2} \right)}{\text{sh} \left(\frac{2,3 D}{2} \right)} = \alpha \cdot f(D)$$

dans laquelle les symboles suivants représentent :

D : la densité optique de la solution,

Ψ : la largeur de la zone émissive relative à l'épaisseur de la cellule,
 α : la hauteur de la zone émissive relative à celle du faisceau incident.

Remarque : la réflexion de la lumière incidente sur la face de sortie de la cellule conduit à une seconde irradiation de la solution, principalement aux faibles densités optiques. La proportion d'intensité réfléchie est donnée par la relation

$$\frac{I_{\text{réfléchie}}}{I_{\text{incidente}}} = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

avec

$$n = \frac{\text{indice du premier milieu}}{\text{indice du second milieu}}$$

Les indices de réfraction du quartz (environ 1,5) et des solvants utilisés (de 1,33 pour l'eau à 1,50 pour le benzène) diffèrent peu, l'intensité réfléchie peut donc être négligée ($I_{\text{réfléchie}}/I_{\text{incidente}} \leq 4\%$).

Nous avons porté sur la figure 47 les variations de $f(D)$ en fonction de D pour diverses valeurs de Ψ .

Lorsque D tend vers zéro, l'intensité absorbée par unité de volume I_a tend vers une valeur uniforme I_a^0 dans toute la cellule et $f(D)$ tend vers la valeur Ψ .

Par contre, $f(D)$ tend vers une valeur nulle quand D croît indéfiniment ; en effet, l'absorption se localise auprès de la face d'entrée, en dehors de la zone émissive (effet de peau). Cet effet est représenté sur la figure 46 où l'on a tracé la variation de I_a/I_a^0 en fonction de la distance x à la face d'entrée, I_a étant l'intensité absorbée par unité de volume et I_a^0 cette même valeur au niveau de la face d'entrée, ceci pour des valeurs croissantes de D (graphes a, b, c).

La relation (1) devient alors :

$$I_E = (\varphi \cdot f'(\lambda) \cdot I_e \cdot \alpha) (1 - 10^{-D}) f(D)$$

Quand D croît de zéro à l'infini,

$(1 - 10^{-D})$ croît de zéro à 1,

$f(D)$ décroît de ∞ à 0,

et I_E , nulle pour $D = 0$, passe par une valeur maximale puis tend vers 0.

3 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE $f(D)$.

Nous avons déterminé expérimentalement les variations de $f(D)$ en fonction de D en étudiant l'émission de fluorescence du biacétyle.

Les conditions d'excitation et d'analyse de l'émission étant fixées, nous faisons varier D en utilisant des solutions de concentrations croissantes en biacétyle.

La figure 48 représente la variation en fonction de D de l'intensité de fluorescence I_E détectée par le photomultiplicateur, exprimée dans une unité arbitraire.

I_E dépend du rendement quantique de fluorescence φ_F mais nous pouvons assurer que φ_F ne dépend pratiquement pas de la concentration en biacétyle dans les conditions expérimentales, cette concentration restant inférieure à $0,15 \text{ mole.l}^{-1}$; en effet, le rendement quantique φ_F peut être exprimé par l'expression suivante :

$$\varphi_F = \varphi_F^0 \frac{1}{1 + k_{AD} \cdot \tau_S \cdot (\text{Biac})}$$

où les symboles suivants représentent :

φ_F^0 : le rendement quantique de fluorescence à concentration de biacétyle nulle,

k_{AD} : la constante de vitesse du processus d'auto-désactivation par le biacétyle de l'état singulet qui émet la fluorescence,

τ_S : la durée de vie de cet état excité, environ 10^{-8} s ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾,

(Biac) : la concentration en biacétyle.

La constante de vitesse k_{AD} peut être estimée voisine de $4,3 \cdot 10^3 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur déterminée dans le cas de l'autodésacti-

vation de l'état triplet *. Dans ces conditions, le terme $k_{AD} \cdot \tau_S(\text{Biac}) \leq 9 \cdot 10^{-6}$ reste largement inférieur à l'unité, ce qui implique que φ_F reste constant et indépendant de la concentration en biacétyl.

On observe que I_F passe par une valeur maximale pour une densité optique de l'ordre de 0,85. Nous avons vérifié en outre que le changement de longueur d'onde d'excitation n'entraînait pas de modification de la géométrie du faisceau, les valeurs portées sur la figure 48 correspondant aux deux longueurs d'onde d'excitation 433 et 273 nm.

La figure 49 représente la variation en fonction de D du rapport

$$\frac{I_F}{(1 - 10^{-D})}, \text{ proportionnel à l'efficacité } E \text{ de la cellule.}$$

La comparaison des abaques représentées sur la figure 47 et de cette courbe expérimentale confirme la validité du modèle théorique et permet d'estimer à 0,40 la valeur du paramètre ν , largeur de la zone émissive relative à la largeur de la cellule.

* en phase gazeuse, cette constante k_{AD} est environ 1,6 fois plus grande que la constante de désactivation par l'alcool isopropylique ⁽⁸⁶⁾. En phase liquide (le benzène étant le solvant), la constante de désactivation par l'alcool isopropylique est de $2,7 \cdot 10^3 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁽¹⁸⁾, ce qui conduit à estimer à $4,3 \cdot 10^3 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ la valeur de k_{AD} en solution dans le cas du triplet.

A N N E X E III

FORMATION D'ACETYLACETONE DANS LA PHOTOLYSE
DE L'ACETONE EN PHASE AQUEUSE

-:-:-:-:-

INTRODUCTION.

En phase aqueuse, la photolyse de l'acétone conduit à la formation d'un produit dont les propriétés spectrophotométriques sont très voisines de celles de la forme énolique du biacétyle. C'est à l'étude de la formation de ce produit, identifié comme étant l'acétylacétone, que nous nous sommes attachés.

La présence d'acétylacétone dans les produits de photolyse de l'acétone pure a été mise en évidence par PFORDTE et LEUSCHNER (⁸⁷), par analyse chimique. D'autre part, VOLMAN et SWANSON (⁸⁸), étudiant la photolyse de l'acétone en solution aqueuse à 254 nm ont détecté la présence d'un composé possédant des propriétés énoliques. Il s'agit sans doute de l'acétylacétone.

La grande sensibilité de nos mesures spectrophotométriques nous permet d'effectuer une étude cinétique de la formation de ce produit.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'acétone a été irradiée à l'aide des lampes à vapeur de mercure "à résonance" et "basse pression" précédemment décrites.

L'acétylacétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, en solution aqueuse, est partiellement sous forme énolique $\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH-CO-CH}_3$ [de l'ordre de 16 % (⁸⁹) (⁹⁰)], sa bande d'absorption, dont le maximum est situé vers 274 nm, doit être essentiellement attribuée à la forme énolique qui possède une bande de conjugaison à coefficient d'extinction moléculaire élevé. Par addition d'une base, il y a transformation de l'énol en énolate et déplacement de l'équilibre céto-énolique : cela se traduit par l'apparition de la bande de l'énolate à plus grandes longueurs d'onde (vers 294 nm) et par l'accroissement du coefficient d'extinction apparent du mélange céto-énolique de la valeur $1800 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$ (environ 16 % de forme énolique en solution aqueuse de $\text{pH} \leq 7$) à $20\,000 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$ (100 % d'énolate en milieu basique).

(cf. Tableau XII et figure 50).

	λ_{max} nm	ε_{max} mole ⁻¹ .l.cm ⁻¹
Forme énolique de l'acétylacétone $\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{ - C = CH - C - CH}_3\text{)} \\ \quad \qquad \quad \\ \quad \text{O} \qquad \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad \text{H} \end{array}$	272	12 000 (a)
Enolate $\text{(CH}_3\text{ - C = CH - C - CH}_3\text{)}$ $\begin{array}{c} \quad \qquad \quad \\ \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	294	20 000
Mélange céto-énolique	272	1 800

(a) cf. réf. (90).

TABEAU XII

Nous avons dosé spectrophotométriquement l'acétylacétone formée lors de l'irradiation en ajoutant avant l'enregistrement du spectre de la soude à la solution irradiée. Cette méthode est d'une grande sensibilité et d'une bonne reproductibilité, si on maintient le pH de la solution basique à des valeurs inférieures à 12 [sinon il y a décomposition de l'énolate en acétone et en l'ion CH_3CO_2^- (91)].

Influence de l'intensité lumineuse :

Le rendement quantique Φ_0 de formation, à l'instant initial, d'acétylacétone, est sensiblement indépendant de l'intensité lumineuse absorbée.

Pour une concentration de $2,8 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹ d'acétone et une intensité absorbée de $2 \cdot 10^{-9}$ Einstein.ml⁻¹.s⁻¹ le rendement quantique Φ_0 est voisin de 0,02 à la température ambiante.

Influence du temps d'irradiation :

La figure 51 représente la variation de la densité optique à 294nm de la solution irradiée (après addition de soude) en fonction du temps

d'irradiation : il y a décroissance progressive de la vitesse de formation de l'acétylacétone due :

- à l'absorption parasite de l'acétylacétone elle-même (au bout de 15 heures d'irradiation, l'acétylacétone absorbe 30 % environ de l'intensité lumineuse),
- à la désactivation des états excités de l'acétone par l'acétylacétone, ou d'autres produits de photolyse.

L'acétylacétone excitée participe en outre à des processus photolytiques, qui limitent également sa concentration.

Influence de la concentration d'acétone :

La figure 52 représente la variation du rendement quantique Φ_0 de formation d'acétylacétone à l'instant initial, en fonction de la concentration : Φ_0 augmente quand la concentration d'acétone croît. Ce résultat signifie que la formation d'acétylacétone n'implique pas seulement un processus primaire, auquel cas Φ_0 serait indépendant de la concentration ou en serait une fonction décroissante (s'il existe un phénomène d'autodésactivation).

Si on trace la courbe représentant les variations de l'inverse de Φ_0 en fonction de l'inverse de la concentration d'acétone (figure 53), on remarque que cette courbe est sensiblement une droite.

Influence de la température :

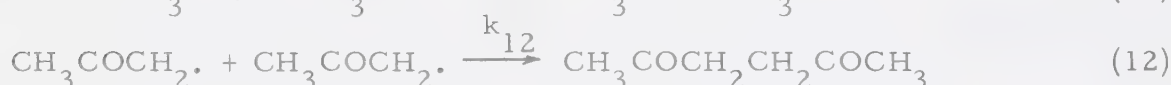
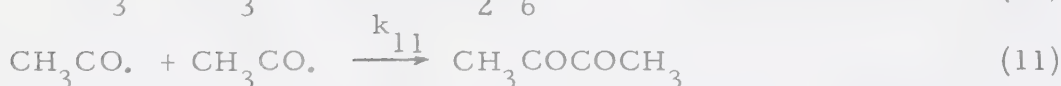
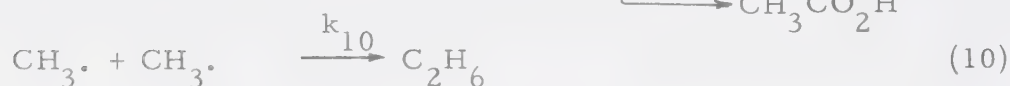
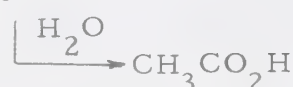
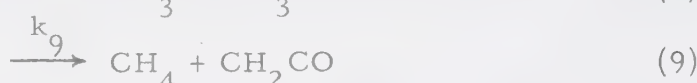
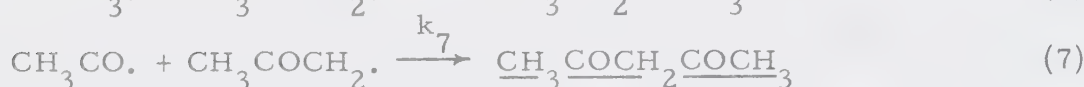
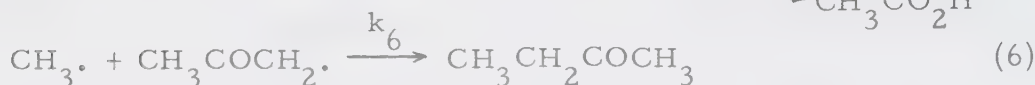
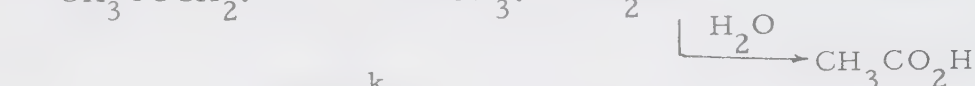
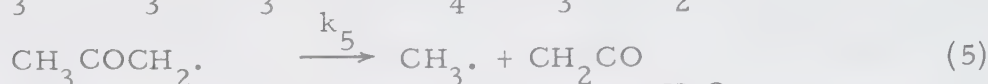
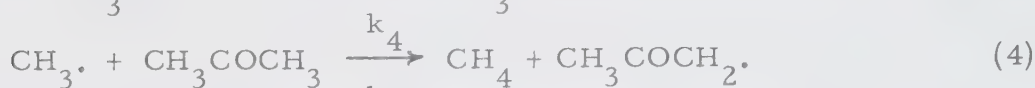
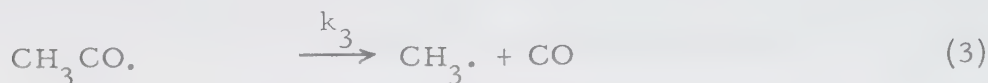
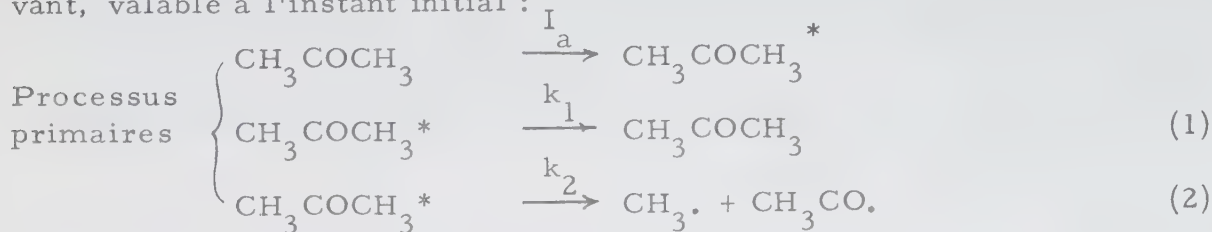
La figure 54 représente la variation du logarithme du rendement quantique Φ_0 de formation d'acétylacétone en fonction de l'inverse de la température absolue T^{-1} .

On observe une variation linéaire de $\log \Phi_0$ en fonction de T^{-1} . Il existe donc une énergie d'activation du processus, qui peut être estimée à 9 kcal/mole.

2 - INTERPRETATION ET DISCUSSION.

La formation d'acétylacétone peut s'interpréter par un mécanisme radicalaire complexe, mécanisme déjà proposé, au moins en partie, sur

d'autres bases expérimentales, pour représenter le comportement photochimique de l'acétone en phase gazeuse (⁹²) ou liquide (⁹³). L'étude de la radiolyse de l'acétone (⁹⁴) conduit également à proposer le schéma suivant, valable à l'instant initial :



On notera que :

- selon CUNDALL et DAVIES (⁹⁵), l'état excité précurseur des radicaux libres est l'état triplet T_1 ($n\pi^*$) ;
- le processus (3) a une importance négligeable à la température ambiante et en phase liquide, le solvant désactive par collisions tout radical $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ vibrationnellement excité ;
- le processus (5) de décomposition du radical $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ peut être négligé [énergie d'activation de 41 kcal/mole (⁹⁶)] ;

- l'acétylacétone, formée par recombinaison des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ et $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$, n'apparaît que dans le processus (7).

Il n'est possible d'obtenir l'expression analytique de la concentration quasi-stationnaire des radicaux libres $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ et $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$, qu'en admettant que la constante de recombinaison de deux radicaux d'espèces différentes est égale au double de la moyenne géométrique des constantes de recombinaison des radicaux de même espèce ⁽⁹⁷⁾ :

$$\begin{aligned}k_6 &= 2 k_{10}^{1/2} k_{12}^{1/2} \\k_7 &= 2 k_{11}^{1/2} k_{12}^{1/2} \\k_8 + k_9 &= 2 k_{10}^{1/2} k_{11}^{1/2}\end{aligned}$$

La vitesse de formation d'acétylacétone calculée s'écrit alors :

$$V = \frac{k_2}{2} \cdot \frac{I_a}{k_1 + k_2} \cdot \frac{k_4 (AC)}{k_4 (AC) + 2 k_{10}^{1/2} \left[\frac{k_2 I_a}{k_1 + k_2} \right]^{1/2}}$$

où (AC) représente la concentration initiale d'acétone.

Expérimentalement, le rendement quantique de formation d'acétylacétone Φ_o apparaît être, à l'instant initial, indépendant de l'intensité lumineuse absorbée I_a et fonction croissante de la concentration d'acétone (AC).

Par conséquent, pour que le schéma cinétique soit compatible avec le fait que Φ_o ne dépende pas de I_a , il faudrait que :

$$2 k_{10}^{1/2} \left[\frac{k_2 I_a}{k_1 + k_2} \right]^{1/2} \ll k_4 (AC)$$

Alors, Φ_o devrait être également indépendant de la concentration d'acétone :

$$\Phi_o \simeq \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

ce qui n'est pas le cas.

En tenant compte des paramètres expérimentaux :

$$(AC) \simeq 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mole.ml}^{-1}$$

$$I_a \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{ Einstein.ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

des valeurs des constantes de vitesse :

$$k_{10} = 10^{13,2} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{ml.s}^{-1} \quad (98)$$

$$k_4 \simeq 3 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{ml.s}^{-1} \quad (99)^*$$

et de nos résultats expérimentaux :

$$\frac{k_2}{k_1 + k_2} \simeq 0,05$$

Il est facile de montrer que l'inégalité précédente n'est pas vérifiée.

Pour rendre le schéma cinétique précédent compatible avec tous nos résultats expérimentaux, il faut inclure le processus connu d'auto-désactivation de l'acétone excitée :



Il faut admettre, en outre, que les radicaux $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ sont essentiellement formés dans ce processus [et non par extraction d'un atome d'hydrogène de l'acétone par un radical $\text{CH}_3\cdot$ (processus (4))].

En faisant les mêmes approximations que précédemment, on ne peut plus calculer, à partir de ce schéma cinétique modifié, l'expression analytique de la vitesse de formation d'acétylacétone. Pour vérifier néanmoins la compatibilité d'un tel schéma avec nos résultats expérimentaux, nous pouvons procéder à une analyse "formelle" du mécanisme.

* selon ENDRENYI et LE ROY (99), $\frac{k_4}{k_{10}^{1/2}} = 0,43$ à 403°K et

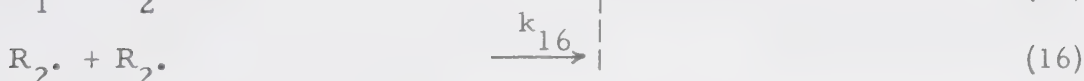
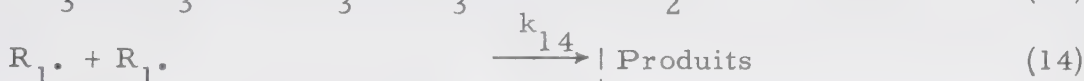
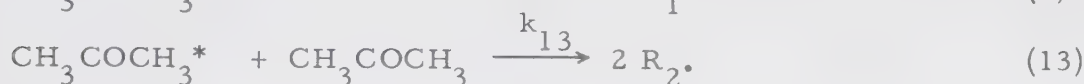
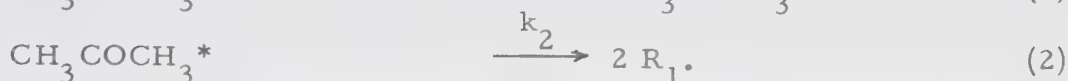
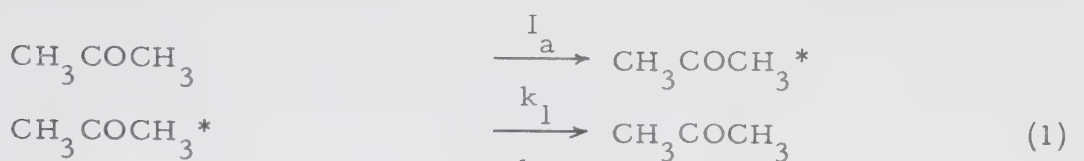
$E_4 = 9,7 \text{ kcal.mole}^{-1}$. On calcule k_4 , à 25°C, à partir de ces données et à partir de la valeur de k_{10} (98).

La constante de recombinaison de 2 radicaux libres de faible masse "moléculaire" dépend peu de la nature de ces radicaux. On peut donc admettre que les radicaux $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ et $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ formés en nombre égal, et détruits avec des vitesses voisines sont en concentrations quasi-stationnaires voisines. Il en est de même pour les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$.

Soient $\text{R}_1\cdot = \text{CH}_3\cdot$ ou $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$,

$\text{R}_2\cdot = \text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ ou $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$

Le mécanisme peut être alors représenté "formellement" par les processus :



Les trois constantes formelles k_{14} , k_{15} et k_{16} sont voisines et le calcul analytique devient possible, si l'on admet à nouveau que :

$$k_{15} = 2 k_{14}^{1/2} \cdot k_{16}^{1/2}$$

Ce qui conduit à l'expression suivante de la vitesse de formation de l'acétylacétone à l'instant initial :

$$V = K \frac{k_2 k_{13} \text{I}_a (\text{AC})}{(k_2 + k_{13} (\text{AC})) (k_1 + k_2 + k_{13} (\text{AC}))}$$

Le rendement quantique Φ_0 calculé est indépendant de I_a et son inverse varie linéairement avec l'inverse de la concentration en acétone, quand on maintient cette concentration faible :

$$\frac{1}{\phi_o} \approx \frac{1}{K} \frac{k_1 + 2 k_2}{k_2} + \frac{1}{K} \cdot \frac{k_1 + k_2}{k_{13}} \cdot \frac{1}{(AC)}$$

De plus, dans les mêmes conditions de concentration faible, le processus (13) est d'importance négligeable devant les processus (1) et (2) ; l'énergie d'activation de la réaction est alors voisine de celle du processus (13). Notre valeur expérimentale de 9 kcal/mole est donc une estimation de l'énergie d'activation du processus d'extraction d'un atome d'hydrogène de l'acétone par l'espèce excitée ($\text{CH}_3\text{COCH}_3^*$). Remarquons que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle correspondant à l'attaque de l'acétone par un radical $\text{CH}_3\cdot$ (9,7 kcal/mole (99)).

En conclusion, nos résultats expérimentaux sont compatibles avec le schéma cinétique formel proposé, dans lequel il faut inclure le processus d'auto-désactivation de l'acétone excitée.

A N N E X E I V

MESURE DE DUREE DE VIE PAR ECLAIR

-:-:-:-

Nous décrivons sur la figure 55 l'ensemble de l'appareillage comprenant :

- la lampe éclair et son alimentation,
- le spectrofluorimètre,
- l'oscilloscope d'enregistrement.

1 - LAMPE A ECLAIR.

Le tube à décharge utilisé est un tube du commerce de petites dimensions (5 cm de long, $\varnothing \simeq 0,5$ cm) disposant d'un réflecteur parabolique.

L'éclair est obtenu par la décharge dans le tube d'une batterie de condensateurs de capacité globale 0,2 μ F chargés sous environ 1600 V. La décharge est déclenchée par un interrupteur à godets de mercure. Cet interrupteur, actionné par un moteur électrique, provoque, à intervalles réguliers, la charge des condensateurs, puis leur décharge dans le tube.

2 - SPECTROFLUORIMETRE.

Le spectrofluorimètre a déjà été décrit en annexe I ; les modifications apportées sont les suivantes :

- emploi du tube à décharge comme source lumineuse,
- emploi de l'oscilloscope pour l'enregistrement du signal.

3 - OSCILLOSCOPE.

Le signal prélevé à la sortie du photomultiplicateur est injecté sur un oscilloscope "C.R.C. modèle OCT 465", dont la bande passante est de 15 MHz, valeur suffisamment élevée pour que le signal (d'au moins 15 μ s) ne soit pas perturbé.

Le balayage est déclenché par l'apparition du signal, une ligne à retard permettant d'enregistrer tout le signal.

L'image du spot est alors conservée par photographie de l'écran par un appareil "24 x 36", en pose, équipé de film "TRI X PAN".

Il nous a été également possible d'effectuer des manipulations à l'aide d'un oscilloscope "C.R.C. modèle OCT 721" muni d'un boîtier photogra-

phique "Polaroid", aimablement mis à notre disposition par le laboratoire de Chimie Théorique (Pr BARRIOL) que nous tenons à remercier vivement.

4 - DUREE DE VIE DE L'ECLAIR.

Nous reproduisons sur la figure 56 le spectre d'émission du tube à décharge au cours du temps. On observe que la durée de l'éclair est de l'ordre de $20 \mu s^*$.

La durée de vie de l'état triplet T_1 du biacétylène, dans les solvants utilisés, varie entre 59 et 615 μs c'est-à-dire un temps largement supérieur à la durée de l'éclair ; au-delà de 20 μs , le signal enregistré est donc attribuable uniquement à l'émission de phosphorescence, signal encore suffisamment intense pour être observé (cf. figure 56 bis).

Nous avons représenté sur la figure 56 ter une variation typique de $\log(I)$ (I étant l'intensité de phosphorescence en unité arbitraire) en fonction du temps. Cette variation est linéaire et la pente de la droite conduit à la valeur de la durée de vie τ .

* le front de montée du signal est sans doute très raide mais est perturbé ici par le dispositif d'enregistrement (bande passante de 12 MHz).

A N N E X E V

DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE PHOTO-OXYDATION

-:-:-:-:-

1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareillage utilisé est décrit sur la figure 57, il comprend essentiellement :

- un système d'irradiation constitué par une lampe à vapeur de mercure haute pression "OSRAM HBO 500" décrite précédemment (Partie II, § 12),
- la cellule à barbotage d'oxygène actionné par une pompe péristaltique "W. A. B. ",
- les divers dispositifs d'analyse pouvant s'intercaler dans le circuit gazeux comprenant :
 - . un système de mesure de la consommation d'oxygène à pression constante, du type de celui décrit par LEMAIRE (¹⁰⁰), système par lequel est également introduit l'oxygène,
 - . une ampoule de prélèvement de produits gazeux (CO_2 , CH_4 , C_2H_6) pour analyse chromatographique,
 - . un tube souple pour prélèvement de produits gazeux à la seringue (destiné particulièrement à la détection du méthanol),
 - . une cellule à gaz pour spectrophotométrie infra-rouge.

Le faible rendement quantique de formation des produits et l'évaporation du biacétyl (température d'ébullition de 88°C sous 760 mm Hg) conduit à travailler sous forte intensité lumineuse ($I_a \simeq 10^{-4} \text{ E.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et à utiliser des concentrations de biacétyl supérieures à $10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$. Le choix de la concentration élevée a deux conséquences :

- un gradient de concentration en oxygène,
- une anisotropie de l'irradiation.

2 - BARBOTAGE D'OXYGENE.

En l'absence d'une consommation photochimique de l'oxygène, la concentration statique de ce dernier est faible, de l'ordre de $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ (46a).

Au cours de l'irradiation, il apparaît une consommation photochimique importante, particulièrement au voisinage de la face d'entrée de la cellule.

où l'absorption est maximale*.

Une concentration stationnaire dynamique est alors maintenue par barbotage d'oxygène dans la solution correspondant à un équilibre entre la vitesse de consommation photochimique de l'oxygène et la vitesse de dissolution gaz-liquide.

Le barbotage d'oxygène doit être suffisamment efficace pour assurer une concentration dynamique voisine de la concentration statique, c'est-à-dire que la vitesse de consommation doit être faible devant la vitesse de dissolution de l'oxygène. En effet, il est important de pouvoir modifier les conditions de l'irradiation (étude de l'influence de l'intensité lumineuse absorbée, de la concentration en biacétyl sur le phénomène) sans affecter la concentration dynamique en oxygène.

L'absence d'émission de phosphorescence assure une désactivation totale des molécules de biacétyl excitées dans l'état triplet. Cette désactivation a lieu à des concentrations très faibles en oxygène (99 % de désactivation pour une concentration en oxygène de 10^{-4} mole.l⁻¹). Ainsi, dans un grand domaine de concentration d'oxygène (10^{-4} à 10^{-2} mole.l⁻¹) les molécules dans l'état triplet sont toutes désactivées. Par contre, la désactivation des molécules excitées dans l'état singulet peut être très variable (0 à 10 % dans les mêmes conditions) et il peut en être de même pour les processus radicalaires ultérieurs où l'oxygène participe.

Pour juger de l'efficacité de notre méthode d'irradiation, nous avons estimé la vitesse de consommation photochimique de l'oxygène dans la zone d'absorption maximale pour une solution de biacétyl dans le décane (de concentration 0,115 mole.l⁻¹) à intensité incidente maximale : après saturation en oxygène, la cellule est irradiée en absence

* le phénomène est mis en évidence sur la figure 58 où l'on a représenté les variations, en fonction de la distance l à la face d'entrée, du rapport I/I^0 , I^0 étant l'intensité lumineuse absorbée par unité de volume et de temps après de la face d'entrée et I la même grandeur à la distance l de la face d'entrée. Ces variations ont été représentées pour diverses valeurs de la concentration en biacétyl, pour notre cellule de 2 cm de longueur.

de barbotage. On note alors l'intervalle de temps précédant l'apparition de l'émission de phosphorescence sur la face d'entrée de la cellule (zone d'absorption maximale).

L'apparition de l'émission de phosphorescence n'a lieu qu'à concentration d'oxygène très faible (de l'ordre de 10^{-6} mole.l⁻¹), négligeable devant la concentration statique initiale (10^{-2} mole.l⁻¹), ce qui rend compte de la consommation pratiquement totale de l'oxygène dans la zone considérée.

Si l'on admet une vitesse de consommation à peu près constante (ce qui est au moins le cas pour la désactivation des molécules à l'état triplet), on peut alors déterminer l'ordre de grandeur de cette vitesse (la mesure est effectuée dans une "microcellule" de très faible volume, ce qui limite les courants de convection susceptibles de modifier la concentration en oxygène auprès de la face d'entrée de la cellule au cours de l'irradiation).

Pour une solution initialement saturée en oxygène, dans le décane, le temps nécessaire à la consommation photochimique de l'oxygène auprès de la face d'entrée est de l'ordre de 10 s, cette expérience étant menée avec une solution de biacétyle de 0,115 mole.l⁻¹ pour laquelle l'intensité lumineuse incidente est essentiellement absorbée au voisinage de la face d'entrée de la cellule.

Dans ces conditions (les plus défavorables*), le barbotage est suffisamment vigoureux pour assurer une agitation de la solution telle que le temps de passage des agrégats de solution dans la région d'excitation soit faible devant le temps nécessaire à la consommation photochimique de l'oxygène, la dissolution de ce dernier ayant lieu ensuite au sein de la solution, dans la zone "obscur".

Ainsi, nous pouvons considérer que la concentration en oxygène de la

* à plus faibles concentrations :

- d'une part, le volume où a lieu la photo-oxydation est plus grand,
- d'autre part, la consommation photochimique d'oxygène en tout point est plus faible qu'à fortes concentrations.

solution irradiée est, dans nos conditions expérimentales, voisine de la concentration statique.

3 - ANISOTROPIE DE L'IRRADIATION.

Ce phénomène est mis en évidence sur la figure 58 ; il conduit à la localisation de l'irradiation auprès de la face d'entrée de la cellule. Cet effet d'anisotropie perturbe la détermination des ordres par rapport à l'intensité absorbée par unité de volume et de temps I_a .

Dans les conditions expérimentales, la distribution de I_a n'est pas uniforme, en effet, dans une "tranche" de solution donnée, à la distance l de la face d'entrée, I_a peut s'écrire

$$I_a = 2,3 \cdot \epsilon \cdot c \cdot I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l})$$

où I_0 désigne l'intensité incidente par unité de surface et de temps.

Pour une concentration donnée c , $I_a(l)$ étant proportionnelle à I_0 , lorsque l'on fait varier I_0 , intensité incidente, $I_a(l)$ varie dans les mêmes proportions en tous points de la cellule. L'ordre est donc déterminé expérimentalement en traçant $\log(V)$, V désignant la vitesse du processus considéré, en fonction de $\log(I_0)$.

On constate que cette variation de $\log(V)$ est sensiblement linéaire mais la pente obtenue ne donne qu'une valeur approchée de n .

En effet, il n'est possible de déterminer une valeur de n que pour une "tranche" donnée de solution, à I_a uniforme car n est une fonction de I_a . La valeur expérimentale que nous obtenons n'est donc qu'une valeur approchée de n puisqu'elle est la moyenne pondérée des valeurs réelles de n dans chaque "tranche" infinitésimale de solution.

La valeur expérimentale n représente donc l'ordre réel pour une intensité absorbée par unité de volume et de temps I_a à l'entrée de la cellule et 0, valeur qu'il n'est pas possible de définir a priori.

Une approximation consiste à considérer dans la cellule la zone

irradiée correspondant à une absorption d'environ 95 % de l'intensité lumineuse incidente et de prendre pour ordre de grandeur de l'intensité absorbée I_a correspondant à la valeur expérimentale n , l'intensité absorbée moyenne dans cette zone soit $I_o \cdot 0,95/V_o$, V_o étant le volume correspondant de solution, de section unité.

Ainsi, pour une solution de biacétylène de concentration $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$, nous assimilerons l'irradiation réelle à une irradiation homogène répartie sur les premiers 0,60 cm de solution, en accord avec la figure 58.

De même, lorsque nous indiquerons une intensité absorbée I_a moyenne expérimentale, cette valeur sera estimée d'une façon semblable.

On trouvera en annexe VI l'étude d'un cas théorique où l'on déterminera l'importance des erreurs qu'entraîne l'approximation ci-dessus, approximation rendue nécessaire par les conditions expérimentales (concentration en biacétylène importante destinée à limiter l'évaporation du biacétylène et à permettre d'atteindre un avancement important de la réaction pour l'étude analytique).

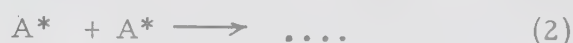
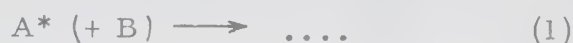
A N N E X E VI

EFFET D'ANISOTROPIE DE L'IRRADIATION -
ETUDE D'UN CAS THEORIQUE

-:-:-:-

Nous choisissons comme modèle cinétique le schéma suivant, cas le plus général pour une réaction par stades entraînant une variation de l'ordre en fonction de l'intensité lumineuse absorbée par unité de volume et de temps I_a

- apparition de l'espèce A^* à la vitesse constante I_a (rendement quantique constant, indépendant de I_a , pris égal à 1 pour simplifier l'exposé)
- disparition de l'espèce A^* dans deux types de processus (1) et (2)



Les rendements quantiques de disparition de A^* sont respectivement

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= k_1(A^*) \\ \varphi_2 &= 2 k_2(A^*)^2 \end{aligned}$$

avec $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$

où (A^*) représente la concentration stationnaire en l'espèce A^* .

L'hypothèse de la quasi-stationnarité de la concentration (A^*) conduit à l'expression des vitesses V_1 et V_2 des processus (1) et (2) et à la valeur des rendements quantiques :

$$\varphi_1 = \frac{1}{4I} \left[(1 + 8I)^{1/2} - 1 \right]$$

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1$$

avec $I = \alpha I_a$ ($\alpha = k_2/k_1^2$), I est donc une grandeur sans dimension.

Les ordres des vitesses par rapport à I_a sont alors

pour le processus (1) $n_1 = 1/(2 - \varphi_1)$

pour le processus (2) $n_2 = 2 n_1$

On peut alors déterminer la vitesse du processus (1), V_1 dans une cellule où I_a n'est pas constant mais déterminée par

$$I_{a(l)} = \varepsilon' \cdot c \cdot I_o \cdot S (1 - e^{-\varepsilon' c l})$$

où les symboles suivants représentent

I_o : l'intensité lumineuse incidente par unité de surface et de temps,

S : la section de la cellule,

c : la concentration du composé absorbant A,

ε' : le coefficient d'absorption de ce composé,

$$V_1 = \frac{LS}{4\alpha} \left[-1 + \frac{1}{\Delta} \left[2(u - v) + \log \frac{(u - 1)(v + 1)}{(u + 1)(v - 1)} \right] \right]$$

avec

L : longueur de la cellule,

Δ : densité optique "népérienne" (relative aux logarithmes népériens)

$$u = \left[1 + \frac{8\alpha I_o \Delta}{L} \right]^{1/2} \quad v = \left[1 + \frac{8\alpha I_o \Delta}{L} e^{-\Delta} \right]^{1/2}$$

L'ordre n obtenu par la mesure de la pente de $\log(V_1)$ en fonction de $\log(I_o)$ est alors exprimé par la relation

$$n = \frac{u - v}{\Delta} \cdot \frac{1}{\frac{4\alpha}{LS} V_1}$$

Par ailleurs, si n_o est l'ordre à l'entrée de la cellule

(où $I_a = I_o \cdot S \cdot \varepsilon' \cdot c$), on peut montrer que

$$\frac{8\alpha I_o \Delta}{L} = \frac{4 n_o (1 - n_o)}{(2 n_o - 1)^2}$$

Remarquons que l'ordre n , expérimental dépend de la densité optique ($D = 0,43 \Delta$) de la solution. Si n_o est l'ordre dans la première tranche de solution, auprès de la face d'entrée où $I_a = I_o \cdot S \cdot \varepsilon' \cdot c$, n est compris entre n_o et n'_o , n'_o étant l'ordre dans la dernière tranche de solution, auprès de la face de sortie (avec $n'_o > n_o$ puisque, quand l'intensité absorbée I_a diminue, l'ordre tend vers l'unité).

Pour une solution très absorbante (cas habituel dans nos expériences), $n'_o \neq 1$.

Remarque : à n_0 constant (soit $I_0 \cdot S \cdot \epsilon' \cdot c$ constant), n ne dépend que de Δ et non de L , les distributions des tranches de solution étant affines. De plus, dans les mêmes conditions, si l'absorption est à peu près totale, n devient à peu près indépendant de Δ , la participation des zones très peu irradiées étant pratiquement nulle. Nous ne considérerons donc que la valeur de Δ pour décrire le phénomène, quelle que soit la longueur L , n_0 étant donné a priori ; l'étude du cas $\Delta = 5$ rendra compte du phénomène pour toute densité optique au moins égale (c'est le cas de la solution $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$ souvent utilisée dans nos expériences pour laquelle $\Delta = 20$).

Nous avons représenté sur la figure 59 la variation de n en fonction de n_0 dans deux cas, $\Delta = 5$ et $\Delta = 0,69$ (ce dernier cas correspondant à une absorption de 50 % sur la longueur de la cellule), ceci pour le processus monomoléculaire (1) ($0,5 \leq n_0 \leq 1$) et pour le processus bimoléculaire (2) ($1 \leq n_0 \leq 2$).

On constate qu'aux intensités lumineuses très faibles ou très fortes (cas extrêmes) $n = n_0$; en effet, à intensité très faible l'ordre est pratiquement de 1 pour le processus (1) et de 2 pour le processus (2) à l'entrée de la cellule (n_0) comme en tous points de la solution ; à intensités fortes, la très grande part de l'absorption a lieu dans un domaine où I_a est très grand et où l'ordre reste voisin de 0,5 (valeur de n_0) pour le processus (1) et de 1 pour le processus (2).

Par contre, dans les cas intermédiaires, on observe un écart assez important mais pour lequel la détermination approchée expérimentale décrite en annexe V est valide.

La figure 60 représente les variations de I_a/I_a^0 en fonction de n pour le processus (1) où I_a^0 représente l'intensité absorbée par unité de volume et de temps à l'entrée de la cellule (correspondant à l'ordre $n_0 < n$) et I_a l'intensité absorbée qui correspondrait à la valeur n expérimentale.

On constate qu'aux fortes densités optiques I_a/I_a^0 est voisin de 0,5 lorsque n est peu différent de 1 (soit lorsque le processus monomoléculaire

est prépondérant) ; par contre, il apparaît que I_a/I_a^0 devient très faible et approche 0,10 lorsque n est voisin de 0,5 (processus bimoléculaire prépondérant).

L'erreur est très faible lorsque l'absorption est réduite, ceci en accord avec les variations de l'intensité au sein de la solution, moindres que dans le cas contraire.

Pour un ordre voisin de 0,8 et une forte densité optique, I_a/I_a^0 est de l'ordre de 0,30.

I_a^0 est donné par la relation

$$I_a^0 = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l_0$$

et la valeur de l'intensité absorbée I_a moyenne dans la zone de largeur l par

$$I_a = \frac{I_0 (1 - 10^{-\varepsilon c l})}{1}$$

I_a est déterminé par la relation

$$I_a = 0,3 I_a^0$$

ce qui conduit à l'expression

$$0,69 D = (1 - 10^{-D})$$

avec D , densité optique, égale à $\varepsilon c l$.

La résolution approchée de cette équation conduit à la valeur de $10^{-D} \neq 0,05$, c'est-à-dire que l'intensité absorbée dans la zone considérée représente 95 % de l'intensité incidente.

Nous choisirons donc comme "valeur équivalente" de I_a l'intensité absorbée moyenne dans la zone où interviennent 95 % de l'absorption.

A N N E X E VII

PHOTO-OXYDATION DU BIACETYLE -
ETUDE ENERGETIQUE SEMI-QUANTITATIVE

-:-:-:-

Une représentation énergétique des processus primaires de la photo-oxydation peut être proposée. Cette représentation est approchée ; en effet, l'énergie de certaines espèces radicalaires n'est pas tabulée et doit être estimée, on ne peut donc en donner qu'un ordre de grandeur.

Les grandeurs tabulées dont nous disposons sont rapportées dans le tableau XIII. Ce sont des enthalpies de formation dans les conditions standard ΔH_f° (à 300°K, à l'état gazeux, à partir de graphite, d'oxygène et d'hydrogène gazeux) et des énergies de liaison D ; nous joignons à ces données expérimentales des valeurs incrémentales estimées d'après les valeurs tabulées.

Les énergies de liaison estimées sont en accord avec les valeurs tabulées, on peut en effet vérifier que, par exemple :

$$\begin{aligned}\Delta H_F^\circ(\text{CH}_3\text{COOOCOCH}_3) &= \Delta H_F^\circ(\text{CH}_3\text{COCOCH}_3) + \Delta H_F^\circ(\text{O}_2) \\ &\quad + D(\text{CH}_3\text{CO-COCH}_3) + D(\text{O} \cdots \text{O}) - D(\text{O-O}) \\ &\quad - 2 D(\text{C-O})\end{aligned}$$

donne une valeur de - 119 kcal/mole.

L'énergie du radical $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ peut être estimée par l'expression :

$$\begin{aligned}\Delta H_F^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot) &= \Delta H_F^\circ(\text{CH}_3\text{CO}\cdot) + \Delta H_F^\circ(\text{O}_2) + D(\text{O} \cdots \text{O}) - D(\text{O-O}) \\ &\quad - D(\text{C-O})\end{aligned}$$

qui conduit à une valeur d'environ - 15 kcal/mole.

L'énergie du biradical $\text{BO}_2\cdot$ peut être estimée de la même manière selon :

$$\begin{aligned}\Delta H_F^\circ(\text{BO}_2\cdot) &= \Delta H_F^\circ(\text{CH}_3\text{COCOCH}_3) + \Delta H_F^\circ(\text{O}_2) + D(\pi(\text{C-O})) + D(\text{O} \cdots \text{O}) \\ &\quad - D(\text{O-O}) - D(\text{C-O})\end{aligned}$$

soit environ - 10 kcal/mole.

En conclusion, nous retenons les valeurs suivantes avec une marge d'erreur de 10 kcal/mole :

$$\Delta H_F^\circ (\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot) = -15 \pm 10 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_F^\circ (\text{BO}_2\cdot) = -20 \pm 10 \text{ kcal/mole}$$

Le diagramme énergétique correspondant est représenté sur la figure 38.

composé	ΔH_F° kcal/mole (a)	liaison	D kcal/mole
$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	- 78	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{COCH}_3$	70 (b)
$\text{CH}_3\text{COOOCOCH}_3$	- 119	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{OCOCH}_3$	30 (b)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$	- 45	$\text{O} \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{O}$	119 (b)
$\text{CH}_3\cdot$	+ 32	$\text{O} - \text{O}$	30 (c)
CO_2	- 94	$\text{C} - \text{O}$	100 (c)
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot$	- 4, 3	$\pi (\text{C} = \text{O})$	80 (c)

(a) cf. (^{37d})

(b) cf. (⁴)

(c) estimées d'après (^{37d}) et (⁴).

TABLEAU XIII

Valeurs thermodynamiques

A N N E X E V I I I

A C T I O N D E S P E R A C I D E S S U R L E B I A C E T Y L E

-:-:-:-

Nous avons étudié l'action sur le biacétyle de deux peracides, l'acide percrotonique et l'acide peracétique.

1 - ACIDE PERCROTONIQUE.

Ce composé apparaît dans la photo-oxydation du crotonaldéhyde en solvant inerte. L'addition du peracide sur l'aldéhyde conduit à la formation d'un peroxyde complexe avec une cinétique assez lente pour pouvoir obtenir une concentration stationnaire en peracide relativement importante (¹⁰¹).

Le peracide a donc été préparé par photo-oxydation du crotonaldéhyde durant plusieurs heures, à 0°C, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure "basse pression", un filtre sélectionnant le groupe de raies de longueurs d'onde 297, 302 et 313 nm.

Une quantité de 0,5 cm³ de cette solution est alors additionnée à 10 cm³ d'une solution de biacétyle dans le décane (concentration 0,115 mole.l⁻¹).

L'évolution de la réaction est suivie par spectrophotométrie infra-rouge.

Deux essais ont été effectués, l'un à température ambiante, l'autre à 0°C. Nous avons reporté sur la figure 61 la variation au cours du temps de la concentration en anhydride exprimée en unités arbitraires.

La cinétique de la réaction paraît assez lente, beaucoup plus lente que l'évolution thermique d'une solution de biacétyle photo-oxydée (voir figure 39). L'oxydation a lieu en deux temps, addition du peracide pour former un peroxyde d'addition complexe puis décomposition de ce peroxyde. L'un de ces deux processus est donc particulièrement lent dans le cas de l'acide percrotonique.

2 - ACIDE PERACETIQUE.

Le peracide a été préparé selon la méthode de D'ANS et FREY (⁷⁴) par action de l'eau oxygénée sur l'anhydride acétique.

La solution déshydratée sur sulfate de sodium est alors additionnée à

une solution de biacétyle dans le cyclohexane, de concentration $0,115 \text{ mole.l}^{-1}$.

On observe par spectrophotométrie infra-rouge :

- d'une part, une bande d'absorption à 3280 cm^{-1} , attribuable à la vibration d'élongation $\nu \text{O-H}$ du peracide, qui disparaît au cours du temps,
- d'autre part, les bandes d'absorption de l'anhydride à 1765 et 1833 cm^{-1} qui croissent au cours du temps.

Nous avons représenté sur la figure 62 l'augmentation au cours du temps de la densité optique de la solution à 1833 cm^{-1} , proportionnelle à la concentration en anhydride formé, la température de la solution étant de 20°C .

La cinétique de l'oxydation est beaucoup plus rapide que dans le cas de l'acide percrotonique ; elle est comparable à l'évolution thermique de la solution de biacétyle photo-oxydée (cf. figure 39).

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) E. DRENT et J. KOMMANDEUR - Chem. Phys. Lett., 14, 321 (1972).
- (²) J.W. SIDMAN et D.S. Mc CLURE - J. Am. Chem. Soc., 77, 6461 (1955).
- (³) Y. KANDA, R. SHIMADA, H. KASEDA et T. MATMURA - Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectr., Tokyo B 304 (1962).
- (⁴) J.A. KERR - Chem. Rev., 66, 465 (1966).
- (⁵) P. AUSLOOS et E.W.R. STEACIE - Can. J. Chem., 33, 39 (1955).
- (⁶) J. HEICKLEN - J. Am. Chem. Soc., 81, 3863 (1959).
- (⁷) H. ISHIKAWA et W.A. NOYES Jr - J. Chem. Phys., 37, 583 (1962).
- (⁸) L.C. ANDERSON et C.S. PARMENTER - J. Chem. Phys., 52, 466 (1970).
- (⁹) N.G. TURRO et R. ENGEL - J. Am. Chem. Soc., 91, 7113 (1969).
- (¹⁰) S. MUROV, D.S. Mc CLURE et N.C. YANG - J. Chem. Phys., 45, 2204 (1966).
- (¹¹) W.A. NOYES Jr, W.A. MULAC et M.S. MATHESON - J. Chem. Phys., 36, 880 (1962).
- (¹²) D.S. Mc CLURE - J. Chem. Phys., 17, 905 (1949).
- (¹³) M. ALMGREN - Photochem. Photobiol., 6, 829 (1967).
- (^{13 bis}) M. ALMGREN - Mol. Photochem., 4, 327 (1972).
- (¹⁴) J.T. DUBOIS et F. WILKINSON - J. Chem. Phys., 39, 899 (1963).
- (¹⁵) N.J. TURRO et R. ENGEL - Mol. Photochem., 1, 359 (1969).
- (¹⁶) N.J. TURRO et R. ENGEL - J. Am. Chem. Soc., 90, 2989 (1968).
- (¹⁷) H.M. RICHTOL et F.H. KLAPPMEIER - J. Chem. Phys., 44, 1519 (1966).
- (¹⁸) H.L.J. BÄCKSTRÖM et K. SANDROS - Acta Chem. Scand., 12, 823 (1958).

- (¹⁹) H.L.J. BÄCKSTRÖM et K. SANDROS - Acta Chem. Scand., 14, 48 (1960).
- (²⁰) S.S. COLLIER, D.M. SLATER et J.G. CALVERT - Photochem. Photobiol., 7, 737 (1968).
- (²¹) H. OKADE et W.A. NOYES Jr - J. Am. Chem. Soc., 79, 801 (1956).
- (²²) H.N. SIDEBOTTOM, C.C. BADCOCK, J.G. CALVERT, B.R. RABE et E.K. DAMON - J. Am. Chem. Soc., 94, 13 (1972).
- (²³) G.M. ALMY et S. ANDERSON - J. Chem. Phys., 8, 805 (1940).
- (²⁴) R.D. RADCLIFFE - Rev. Sci. Instr., 13, 413 (1942).
- (²⁵) C.S. PARMENTER et B.L. RING - J. Chem. Phys., 46, 1938 (1967).
- (²⁶) W.E. KASKAN et A.B.F. DUNCAN - J. Chem. Phys., 18, 427 (1950).
- (²⁷) G.M. ALMY et P.R. GILLETTE - J. Chem. Phys., 11, 188 (1943).
- (²⁸) C.S. PARMENTER et H.M. POLAND - J. Chem. Phys., 51, 1559 (1969).
- (²⁹) M. KASHA - Discuss. Far. Soc., 9, 14 (1950).
- (³⁰) G. VISWANATH et M. KASHA - J. Chem. Phys., 24, 574 (1958).
- (³¹) J. LEMAIRE, M. NICLAUSE, X. DEGLISE, J.C. ANDRE, G. PERSSON et M. BOUCHY - C.R. Acad. Sci., 267 C, 33 (1968).
- (³²) P. DEBYE - Trans. Electr. Soc., 82, 265 (1942).
- (³³) R. STOLLE - Ber. 32, 796 (1899).
- (³⁴) H. INHOFFEN, M. POMMER et F. BOHLMAN - Ber. 81, 507 (1948).
- (³⁵) J.C. ANDRE - 2ème Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1971).
- (³⁶) G.F. SHEATS et W.A. NOYES Jr - J. Am. Chem. Soc., 77, 1421 (1955).

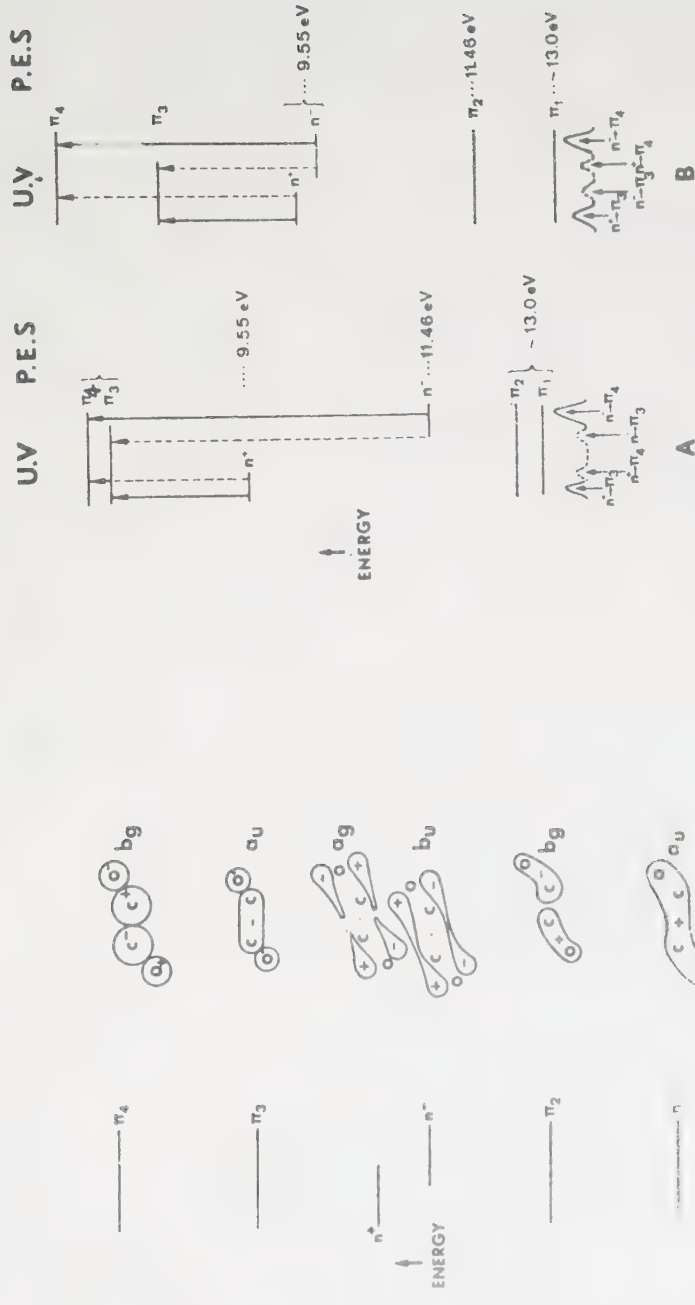
- (³⁷) J.G. CALVERT et J.N. PITTS Jr - Photochemistry, (1968), John Wiley & Sons, N. Y.
a) p. 606
b) p. 297-298
c) p. 786
d) p. 815 et sq.
- (³⁸) J. JORTNER - Advances in Photochemistry, 7, 149 (1969). Ed. W.A. NOYES Jr, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS, John Wiley & Sons, N. Y. .
- (³⁹) M. STOCKBURGER et H. KEMPEL - J. de Chimie Phys., XXe Réunion annuelle, 108 (1969).
- (⁴⁰) G.W. ROBINSON et R.P. FROSCHE - J. Chem. Phys., 37, 1962 (1962).
- (⁴¹) R.P. BELL et A.O. Mc DOUGALL - Trans. Far. Soc., 56, 1281 (1960).
- (⁴²) R.F. BORKMAN et D.R. KEARNS - J. Chem. Phys., 44, 945 (1966).
- (⁴³) F. WILKINSON et J.T. DUBOIS - J. Chem. Phys., 39, 377 (1963).
- (⁴⁴) D.S. WEIR - J. Chem. Phys., 36, 1113 (1962).
- (⁴⁵) J. LEMAIRE - J. Phys. Chem., 71, 2653 (1967).
- (⁴⁶) H. LANDOLT et R. BORNSTEIN - Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Sechste Auflage, Band II, 2 Teil, bandteil b, (1962),
a) p. 1
b) p. 155.
- (⁴⁷) E.J. BOWEN - J. Chem. Soc., 76 (1935).
- (⁴⁸) G. PERSSON - Thèse de 3ème cycle, Nancy (1968).
- (⁴⁹) G. MACHELL - J. Chem. Soc., 683 (1960).
- (⁵⁰) R.F. REBBERT et P. AUSLOOS - J. Am. Chem. Soc., 57, 5569 (1965).
- (⁵¹) A. SINGH, A.R. SCOTT et F. SOPCHYSHYN - J. Phys. Chem., 73, 2633 (1969).
- (⁵²) L. TSAI et E. CHARNEY - J. Phys. Chem., 73, 2462 (1969).

- (⁵³) G. PORTER et M.W. WINDSOR - Proc. Roy. Soc. (Ld), A 245, 238 (1958).
- (⁵⁴) J.M. THIEBAUT - Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1971).
- (⁵⁵) J.T. DUBOIS - J. Chem. Phys., 33, 229 (1960).
- (⁵⁶) J.C. ANDRE - 1ère Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1971).
J.C. ANDRE, F. BARONNET, M. NICLAUSE et J. LEMAIRE -
J. Chim. Phys., 68, 1177 (1971).
- (⁵⁷) D.R. KEARNS - Chem. Rev., 71, 395 (1971).
- (^{57 bis}) P.B. MERKEL et D.R. KEARNS - J. Chem. Phys., 58, 398 (1973).
- (^{57 ter}) J.B. BIRKS - Photophysics of Aromatic Molecules, 492 et sq. (1970), John Wiley & Sons, Ld.
- (⁵⁸) X. DEGLISE - 2e Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1968).
- (⁵⁹) M. von SMOLUCHOWSKI - Z. phys. Chem., 92, 129 (1917).
- (⁶⁰) J.H. GORREL Jr et J.T. DUBOIS - Trans. Far. Soc., 63, 347 (1967).
- (⁶¹) H.J.V. TYRRELL - Diffusion and Heat Flow in Liquids, 127, (1961), Butterworth, London.
- (⁶²) C.R. WILKE et P. CHANG - A.I. Ch. E.J., 264 (1955).
- (⁶³) A. GIERER et K. WIRTZ - Z. für Naturforschung, 8a, 532 (1953).
- (⁶⁴) P.J. WAGNER et I. KOICHEVAR - J. Am. Chem. Soc., 90, 2232 (1968).
- (⁶⁵) R. SRINIVASAN et W.A. NOYES Jr - J. Am. Chem. Soc., 82, 5591 (1960).
- (^{65 bis}) D. BABONNEAU - Communication privée.
- (⁶⁶) A.J. HAAGEN-SMIT, C.E. BRADLEY et M.M. FOX - Ind. and Eng. Chem., 45, 2086 (1953).
- (⁶⁷) R.P. TAYLOR et F.E. BLACET - Ind. and Eng. Chem., 48, 1505 (1956).
- (⁶⁸) G.B. PORTER - J. Chem. Phys., 32, 1587 (1960).
- (⁶⁹) N. PADNOS et W.A. NOYES Jr - J. Phys. Chem., 68, 464 (1964).
- (⁷⁰) B. STEVENS et J. T. DUBOIS - J. Chem. Soc., 2813 (1962).

- (⁷¹) G.E. ZAIKOV et Z.K. MAIZUS - Zh. Fiz. Khim., 40, 211 (1966).
- (⁷²) H. CARON et D. RAQUET - Analyse Chimique Quantitative, 2e Ed., 33 (1947), Vuibert Ed.
- (⁷³) B.D. SULLY - Analyst, 79, 86 (1954).
- (⁷⁴) J. D'ANS et W. FREY - Ber. 45, 1845 (1912).
- (⁷⁵) K. GOLLNICK - Advances in Photochemistry, 8, 24 (1968), Ed. W.A. NOYES Jr, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS, John Wiley & Sons, N.Y. .
- (⁷⁶) J.C. CARMIER - Communication personnelle.
- (⁷⁷) D. GÂL et K.O. KUTSCHKE - Abstr. of the 145th Am. Chem. Soc. Meeting, New York, 12 N (1963).
- (⁷⁸) M. SZWARC - Peroxide reactions mechanisms, 173 (1962), J. EDWARDS Ed., John Wiley & Sons, N.Y. .
- (⁷⁹) E. RATAJCLAK et A.F. TROTMAN-DICKENSON - Supplementary tables of bimolecular gas reactions, 51 (1967).
- (⁸⁰) L. HERK, M. FELD et M. SZWARC - J. Am. Chem. Soc., 83, 2998 (1961).
- (⁸¹) R.R. HENTZ - J. Am. Chem. Soc., 75, 5810 (1953).
- (⁸²) P. FILLET, M. NICLAUSE et M. LETORT - J. de Chimie Phys., 53, 8 (1956).
- (⁸³) C.A. Mc DOWELL et S. SIFNIADES - Can. J. Chem., 41, 300 (1963).
- (⁸⁴) R. KAPTEIN - Chem. Phys. Lett., 2, 261 (1968).
- (⁸⁵) C.A. BUNTON - Peroxide reactions mechanisms, 18 (1962), J. EDWARDS Ed., John Wiley & Sons, N.Y. .
- (⁸⁶) M.E. GARABEDIAN et D.A. DOWS - J. Am. Chem. Soc., 90, 2468 (1968).
- (⁸⁷) K. PFORDTE et G. LEUSCHNER - Ann., 646, 23 (1961).
- (⁸⁸) D.H. VOLMAN et L.W. SWANSON - J. Am. Chem. Soc., 82, 4141 (1960).

- (⁸⁹) G.S. HAMMOND, W.G. BORDUIN et G.A. GUTER - J. Am. Chem. Soc., 81, 4882 (1959).
- (⁹⁰) A.S.N. MURTHY, A. BALASUBRAMANIAN et C.N.R. RAO - Can. J. Chem., 40, 2267 (1962).
- (⁹¹) J.P. CALMON et R. MARONI - C.R. Acad. Sci., 263 C, 319 (1966).
- (⁹²) cf. par exemple : J. HEICKLEN et W.A. NOYES Jr - J. Am. Chem. Soc., 81, 3858 (1959).
- (⁹³) D.B. PETERSON et G.J. MAINS - J. Am. Chem. Soc., 81, 3510 (1959).
- (⁹⁴) cf. par exemple : J. KUCERA - Coll. Czech. Chem. Soc., 30, 3080 (1965).
- (⁹⁵) R.B. CUNDALL et A.S. DAVIES - Trans. Far. Soc., 62, 2444 (1966).
- (⁹⁶) R.K. BRINTON - J. Am. Chem. Soc., 83, 1541 (1961).
- (⁹⁷) S.W. BENSON - The Foundations of Chemical Kinetics, Mc Graw Hill Book Company, 558 (1960).
- (⁹⁸) A. SHEPP - J. Phys. Chem., 24, 939 (1956).
- (⁹⁹) L. ENDRENYI et D.J. LE ROY - J. Phys. Chem., 71, 1334 (1967).
- (¹⁰⁰) J. LEMAIRE - 1^{ère} Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1964).
- (¹⁰¹) X. DEGLISE - 1^{ère} Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy (1968).

FIGURES



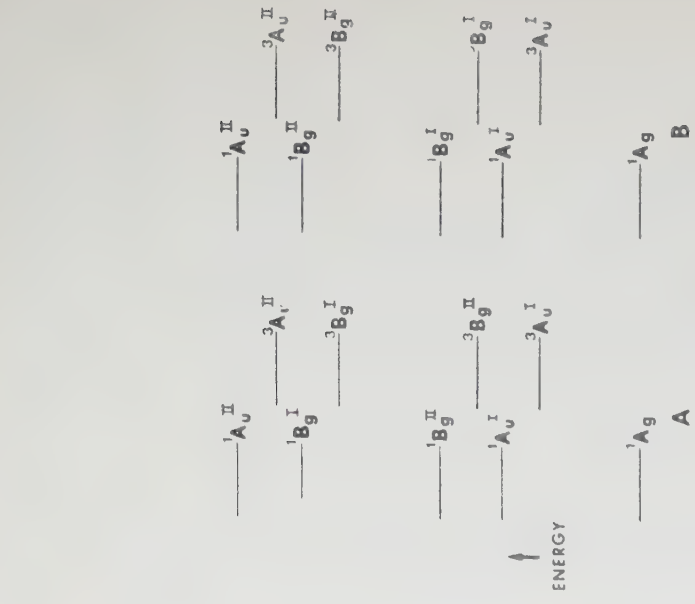
Molecular orbitals for biacetyl. Only the n and π orbitals are shown. The larger the number of nodes, the higher the energy of the π -orbitals. The σ bonding orbitals lie below π_1 and the antibonding orbitals lie above π_4 .

Orbitaux moléculaires

b) Représentations énergétiques

Figure 1

Etats électroniques du biacétyle
d'après DRENT et KOMMANDEUR (1)



Schematic diagram of the $n-\pi^*$ configurations of biacetyl for interpretation (i) (A) and (ii) (B). The separation between the singlet configurations has been assumed the same as between the triplet configurations.

c) Etats électroniques

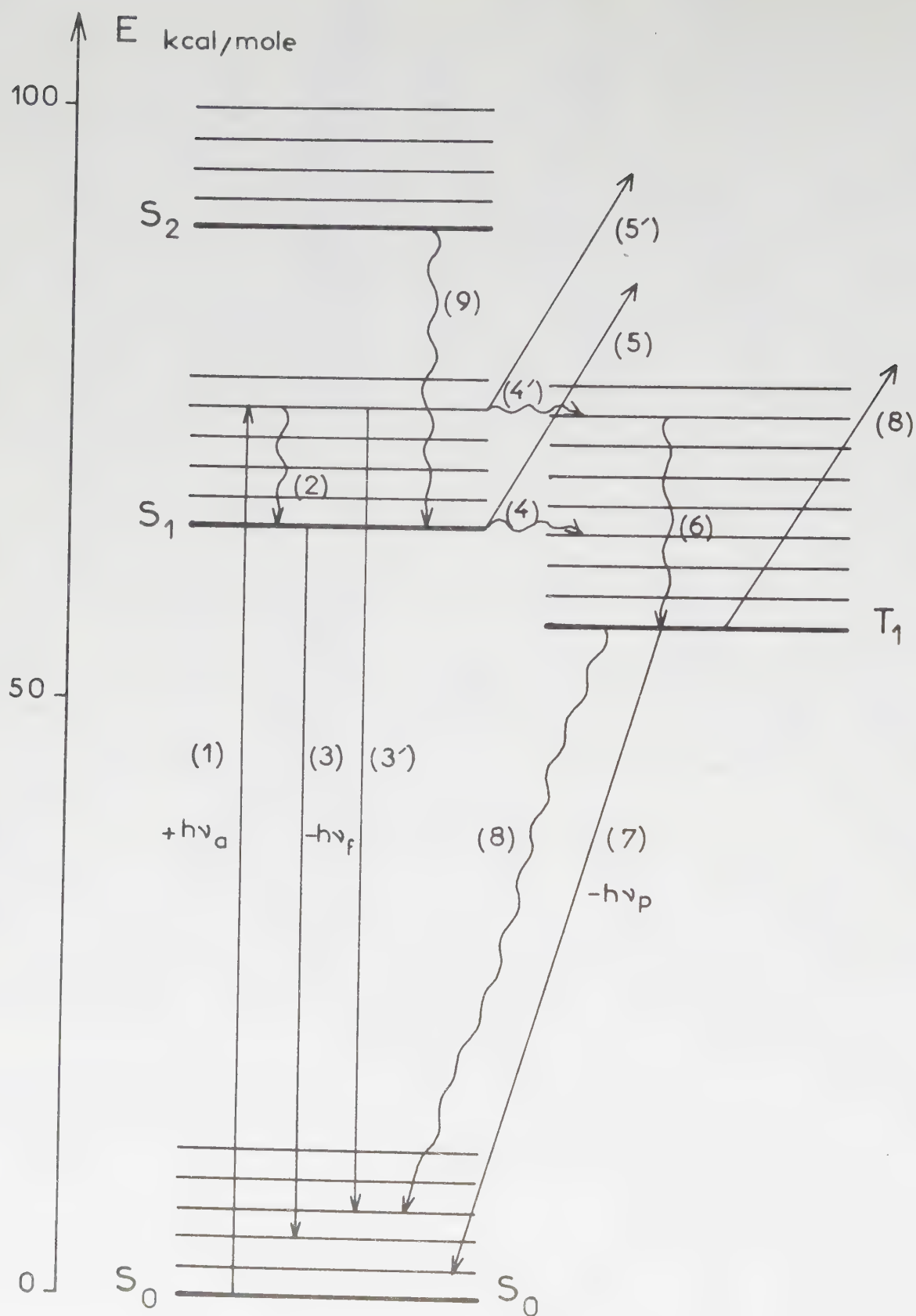


Figure 2

Diagramme de JABLOWSKI relatif au biacétylène

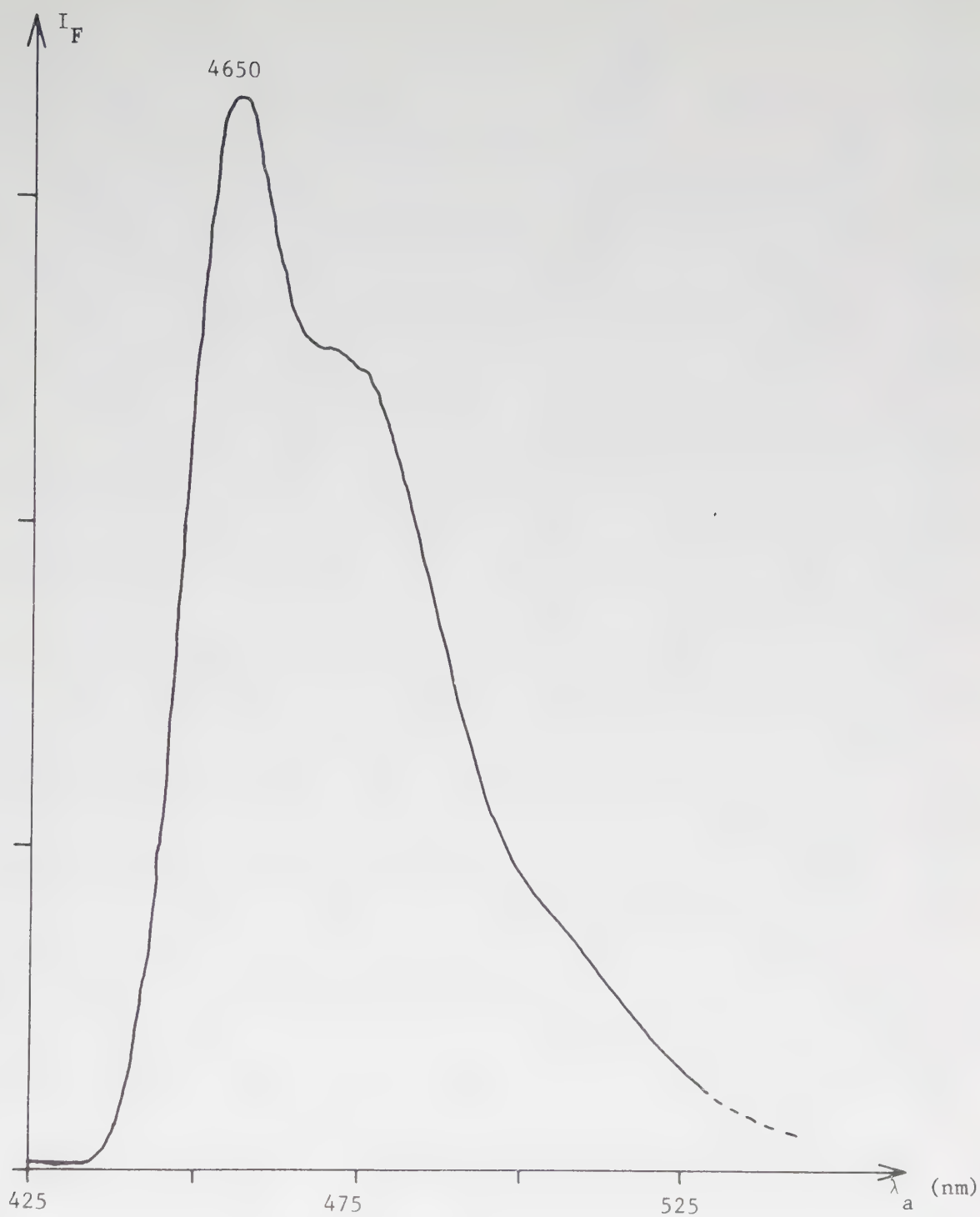


Figure 3

Spectre d'émission de fluorescence du biacétylène

solvant : cyclohexane

(Biacétylène) : 0,056 mole/l

largeur spectrale d'analyse 2 nm

longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 400$ nm

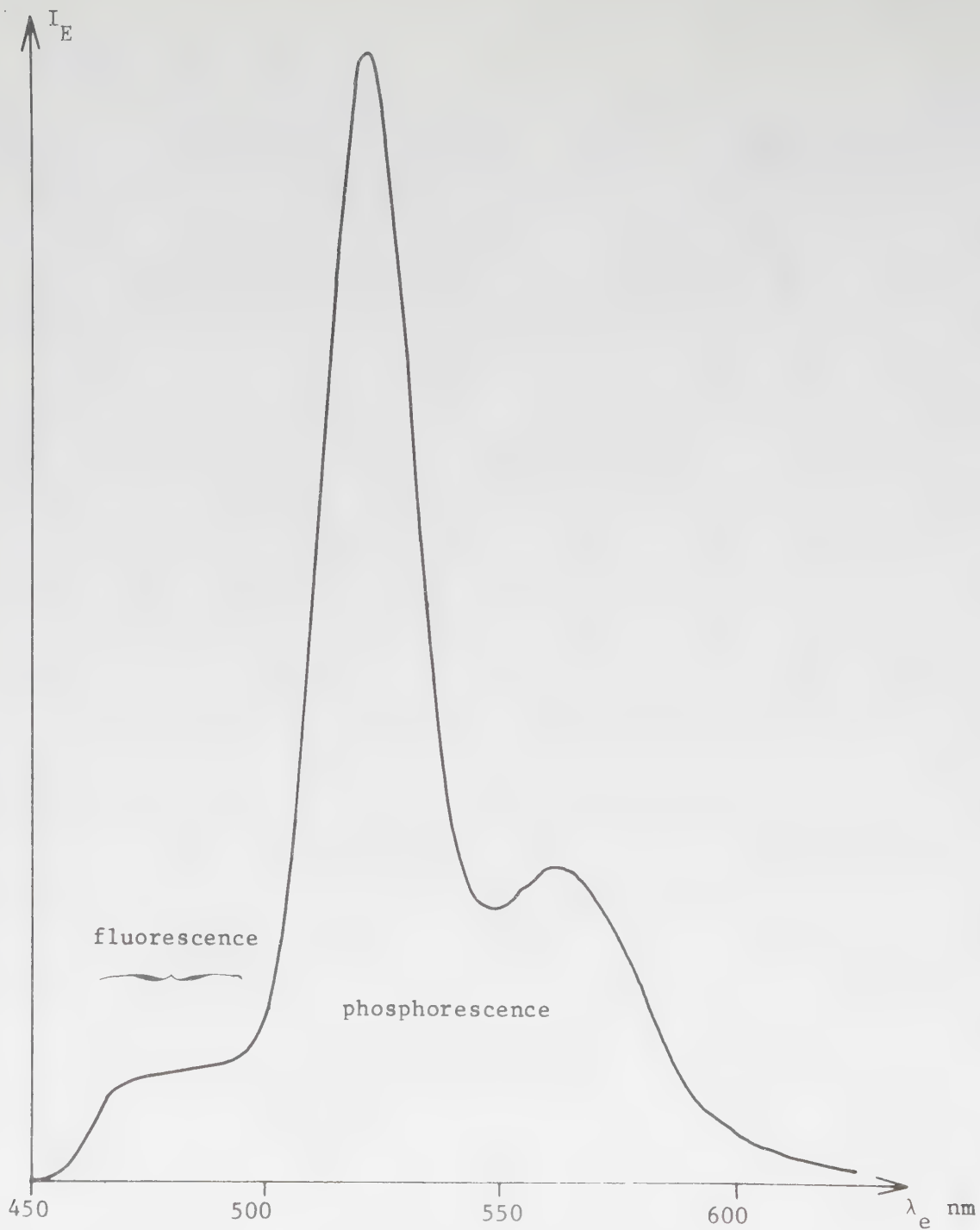


Figure 4

Spectre d'émission du biacétylène

Solvant : benzène

(Biacétylène) : 0,056 mole/l

largeur spectrale d'analyse 1 nm

longueur d'onde d'excitation

$\lambda_e = 435 \text{ nm}$

ou $\lambda_e = 310 \text{ nm}$

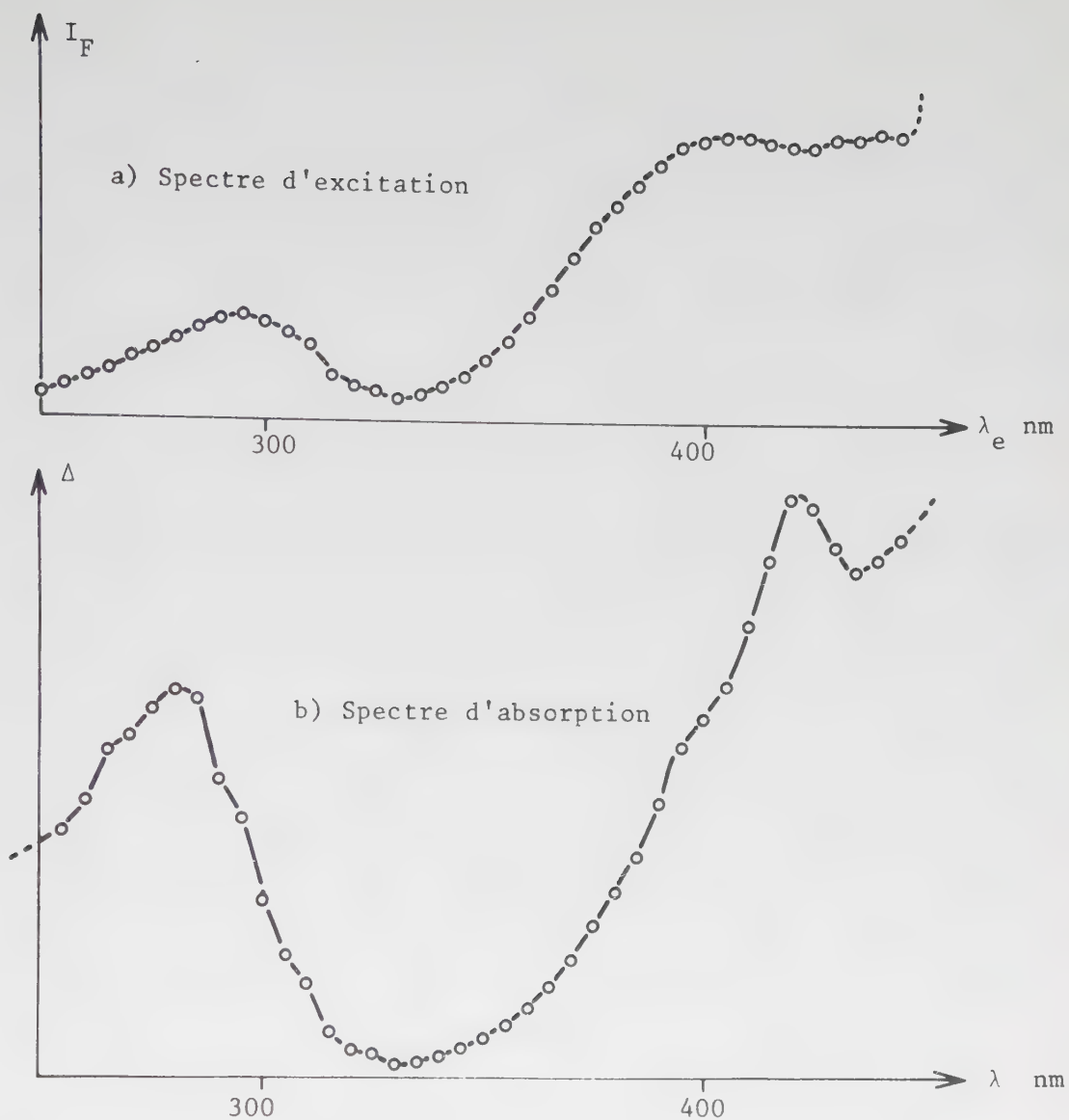


Figure 5

Biacétyl en solution dans l'heptane (0,056 mole/l)

a) Spectre d'excitation :

longueur d'onde d'analyse $\lambda_a = 465 \text{ nm}$

largeur spectrale d'excitation 2 nm

b) Spectre d'absorption, Δ : densité optique

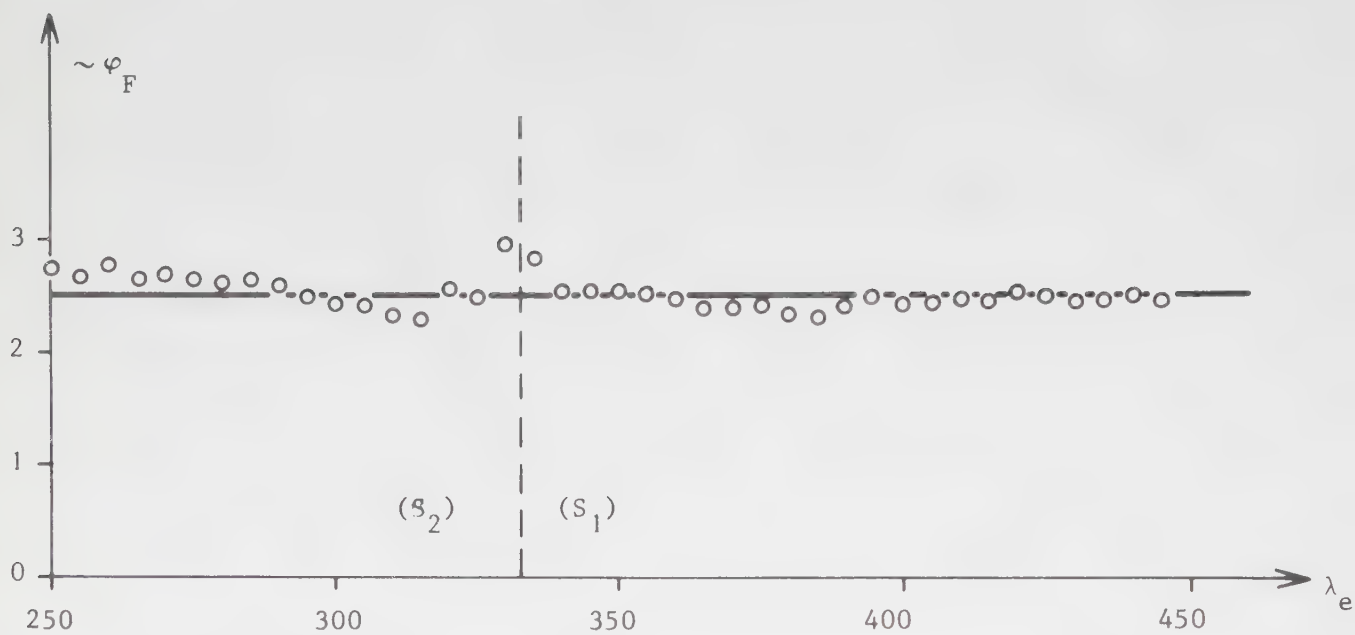


Figure 6

Biacétyl en solution dans l'heptane (0,056 mole/l)

Variation relative du rendement quantique d'émission de fluorescence φ_F
en fonction de la longueur d'onde λ_e d'excitation

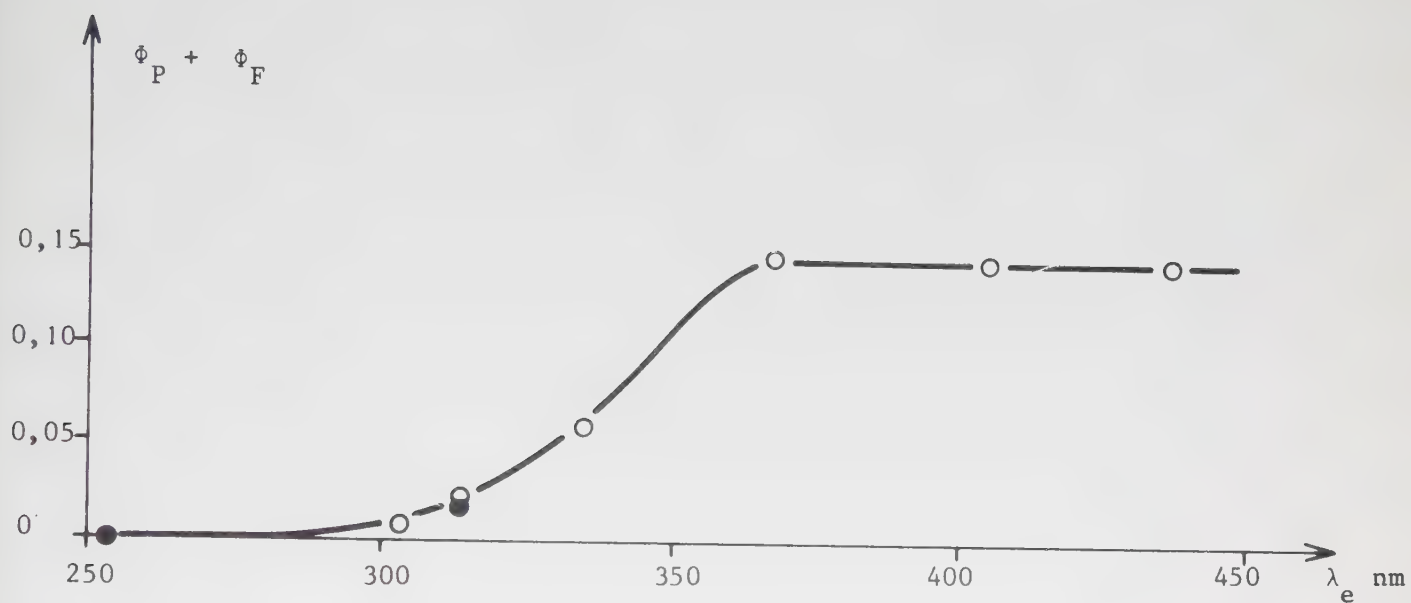


Figure 7

Biacétyle en phase gazeuse

Variation du rendement quantique d'émission
en fonction de la longueur d'onde d'excitation

- d'après HEICKLEN (⁶)
- d'après ISHIKAWA et NOYES (⁷)

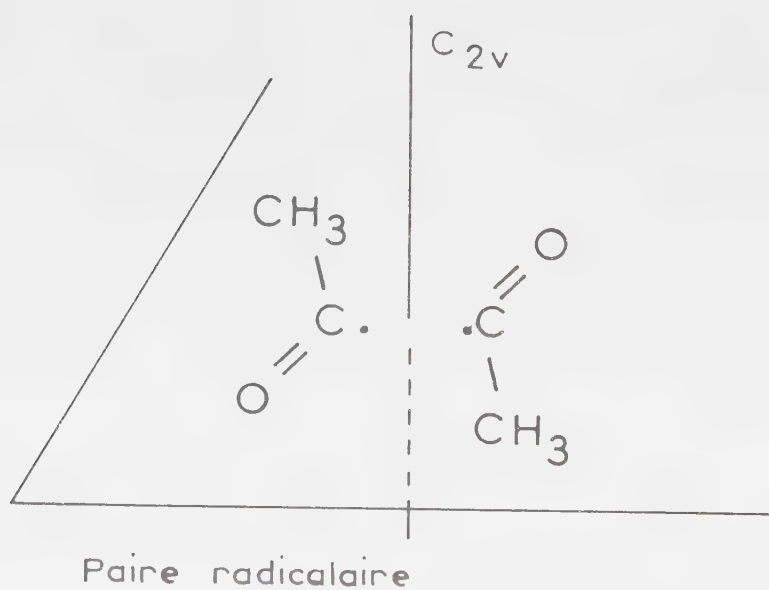
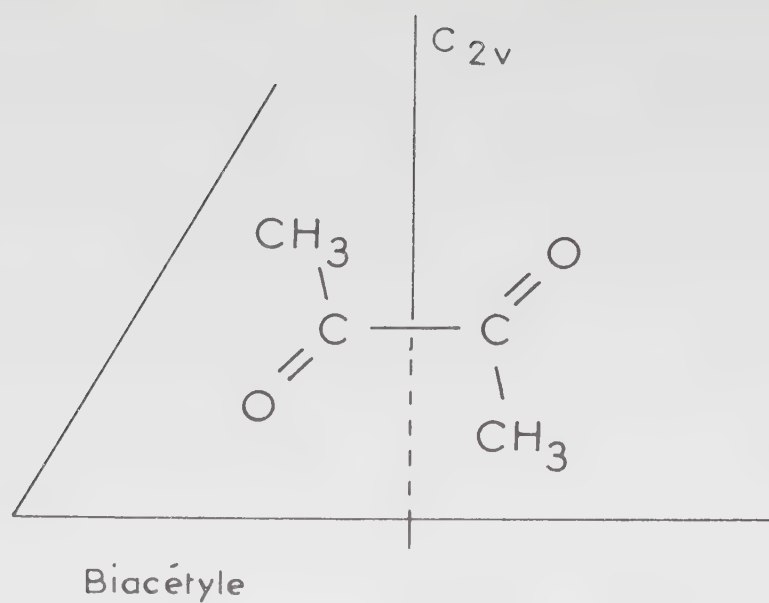


Figure 8

Représentation géométrique du biacétylène
et de la paire radicalaire $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot)_2$

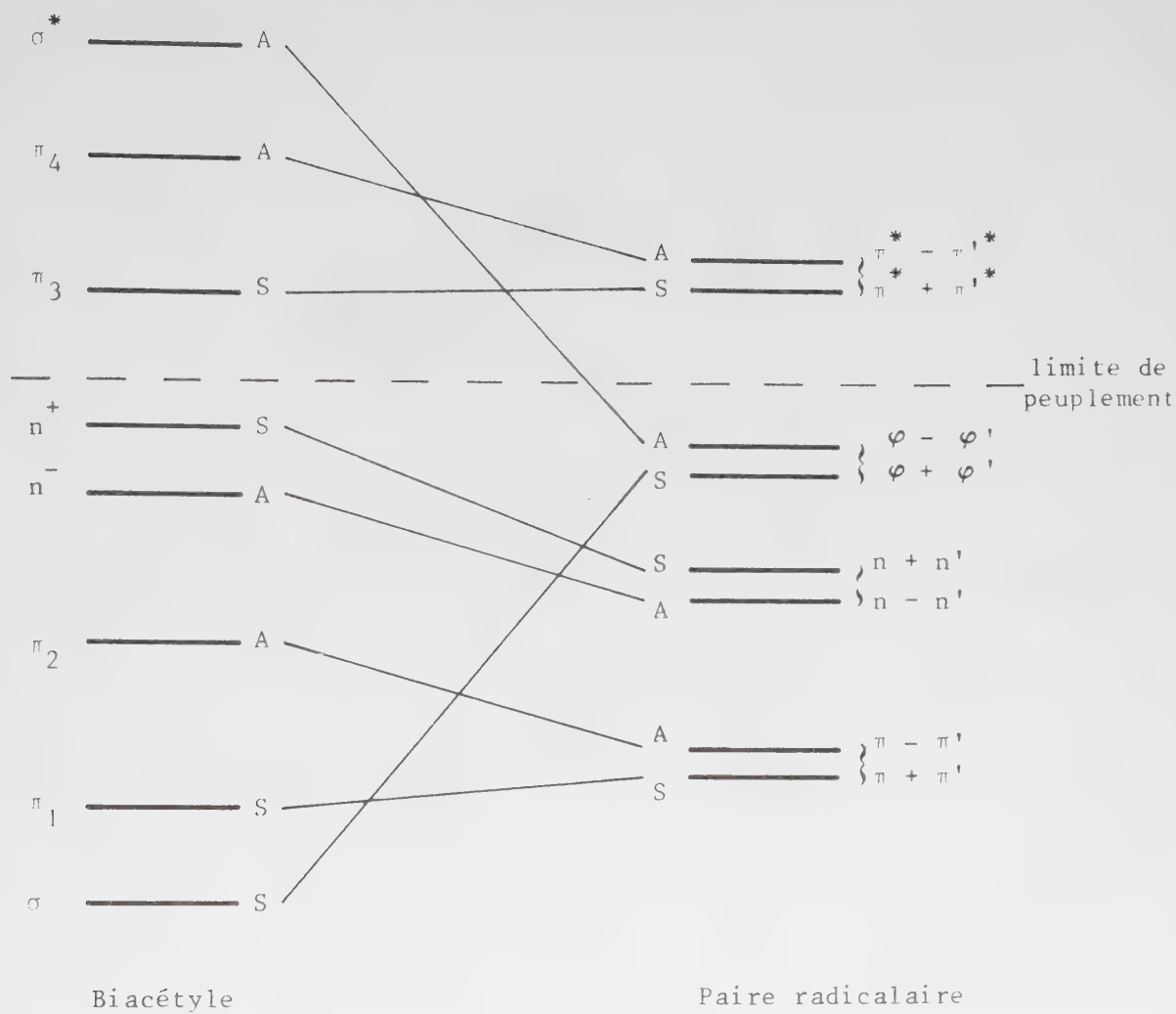


Figure 9

Diagramme de corrélation électronique

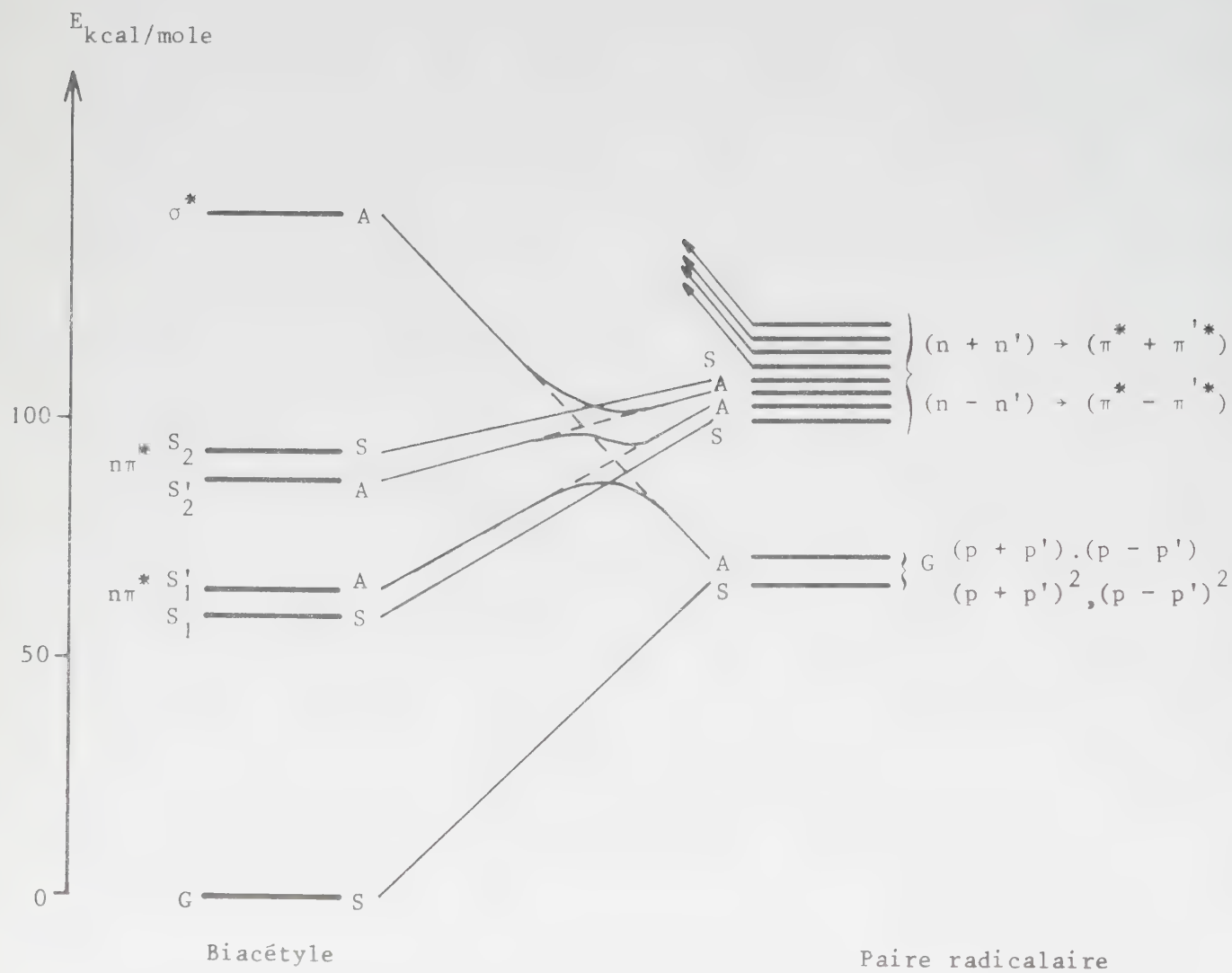


Figure 10

Diagramme d'états

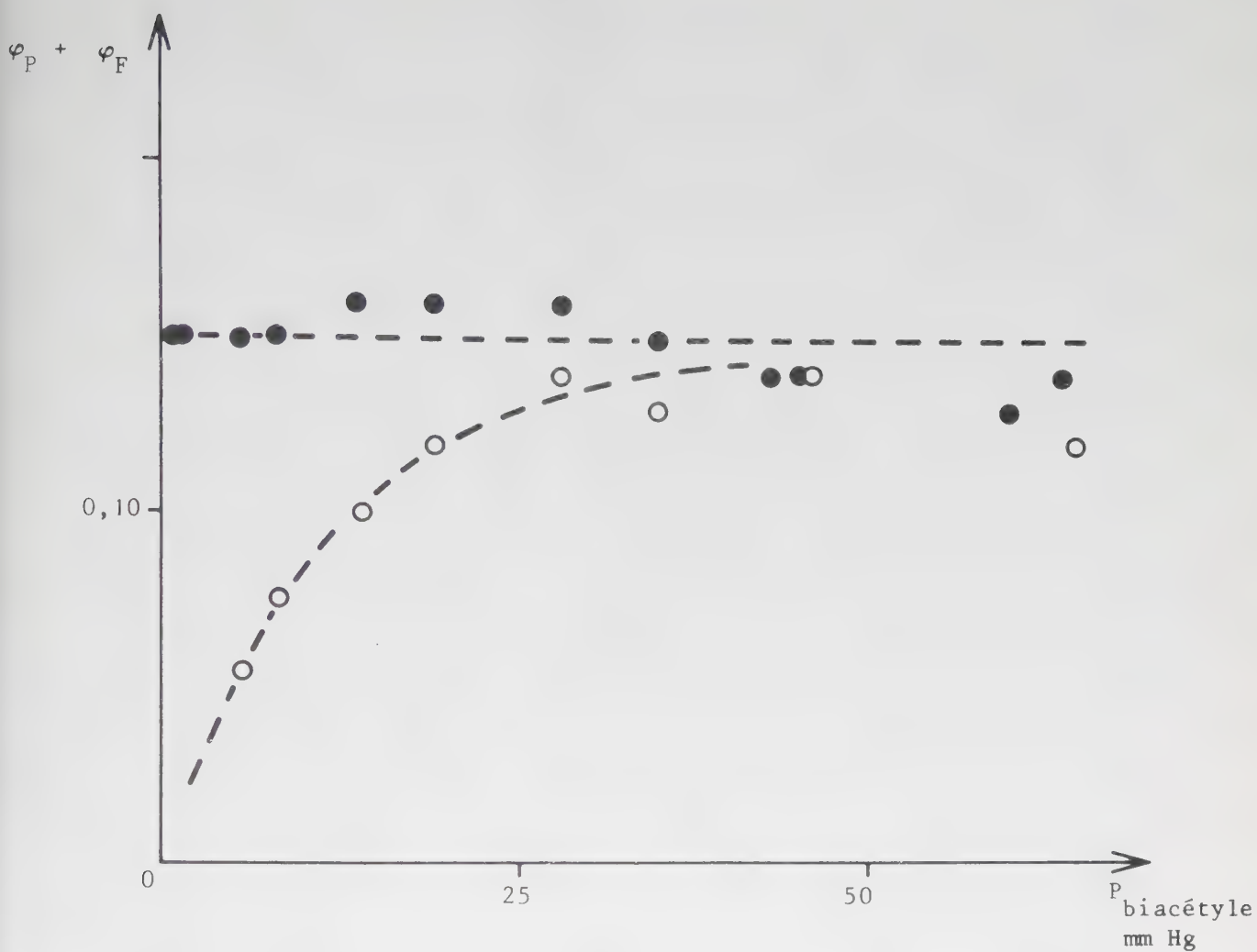


Figure 11

Variation des rendements quantiques d'émission
en fonction de la pression de biacétylène, d'après HEICKLEN ⁽⁵⁾

- excitation à 436 nm
- excitation à 365 nm

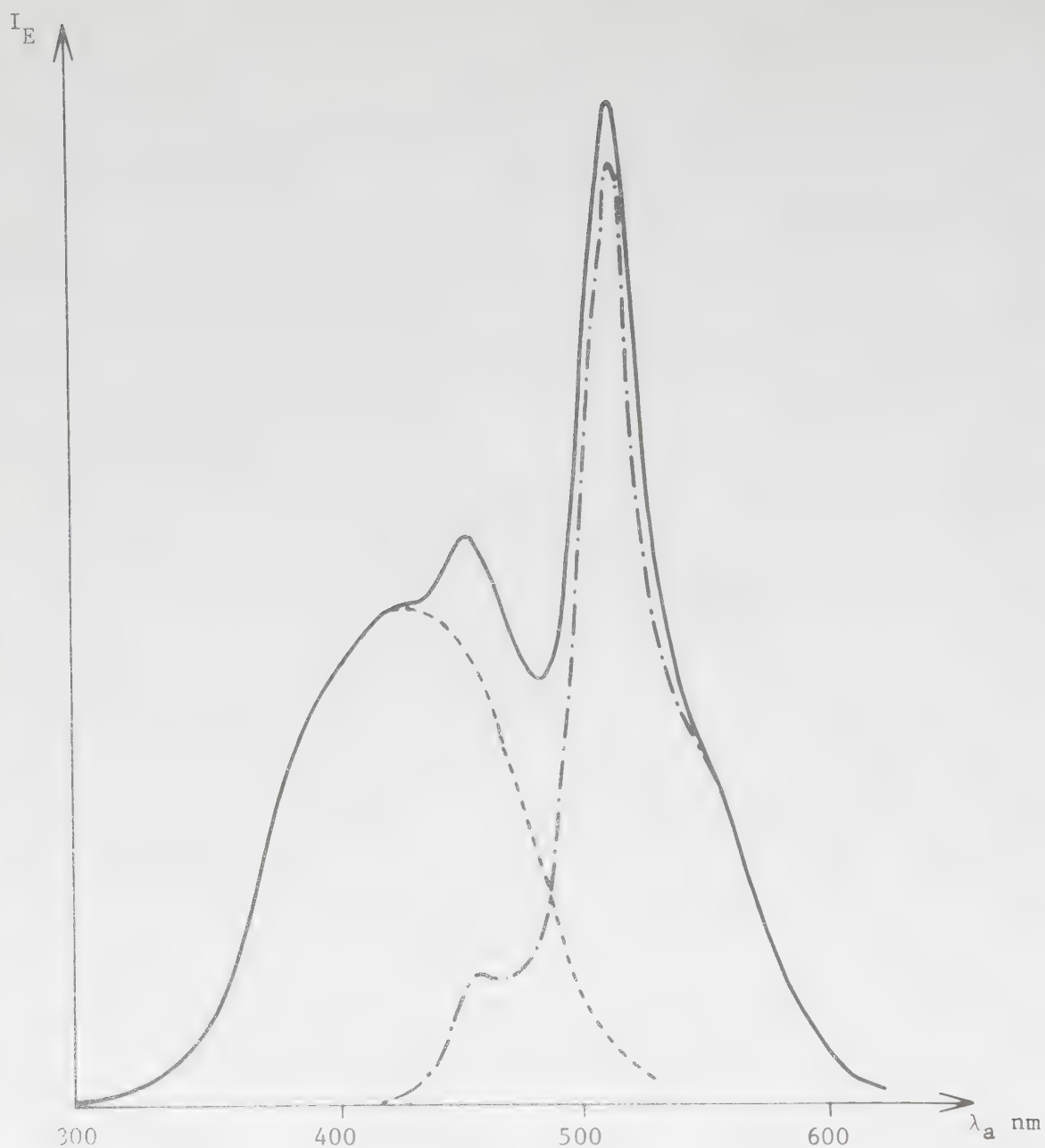


Figure 12

Spectre d'émission du biacétyle en solution dans l'eau
(0,056 mole/l, température ambiante)



Emission globale

longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 270$ nm

largeur spectrale d'analyse 5 nm



Emission propre du biacétyle

longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 380$ nm

largeur spectrale d'analyse 5 nm



Emission de fluorescence de l'hydrate



Figure 13

Spectre d'émission de fluorescence
de l'acétone dans l'eau ($2,8 \cdot 10^{-2}$ mole/l)

longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 290$ nm

largeur spectrale d'analyse 2 nm

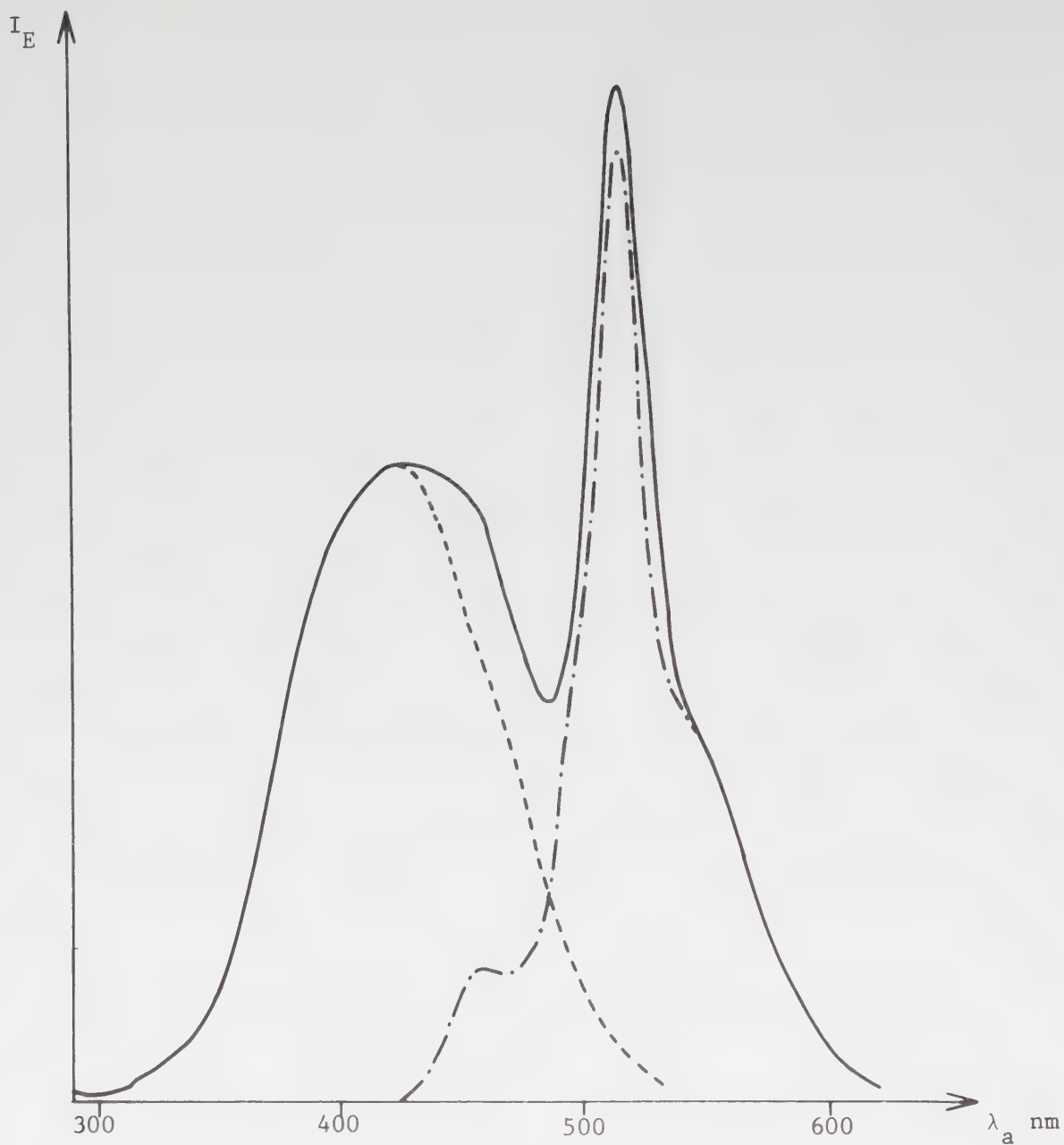


Figure 14

Spectre d'émission du biacétylène en solution dans l'eau
(0,056 mole/l, $\theta = 5^{\circ}\text{C}$)

- Emission globale
longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 270 \text{ nm}$
largeur spectrale 5 nm
- - - Emission propre du biacétylène
longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 380 \text{ nm}$
largeur spectrale 5 nm
- . - Emission de fluorescence de l'hydrate

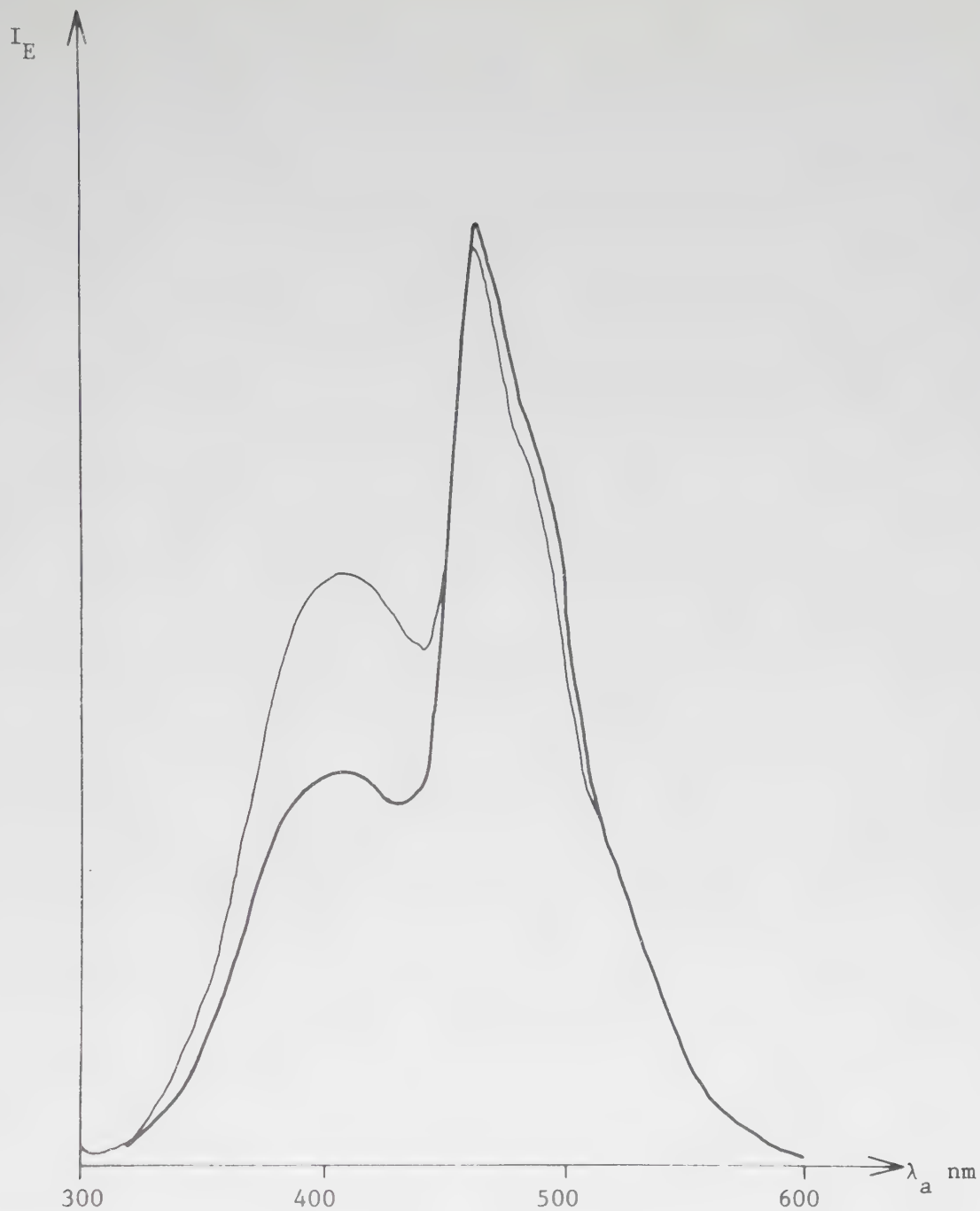


Figure 15

Spectre d'émission du biacétylène en solution dans le méthanol
(0,056 mole/l)

longueur d'onde d'excitation $\lambda_e = 265$ nm

largeur spectrale d'analyse 5 nm

— $\theta \approx 5^\circ\text{C}$
- - - $\theta \approx 22^\circ\text{C}$

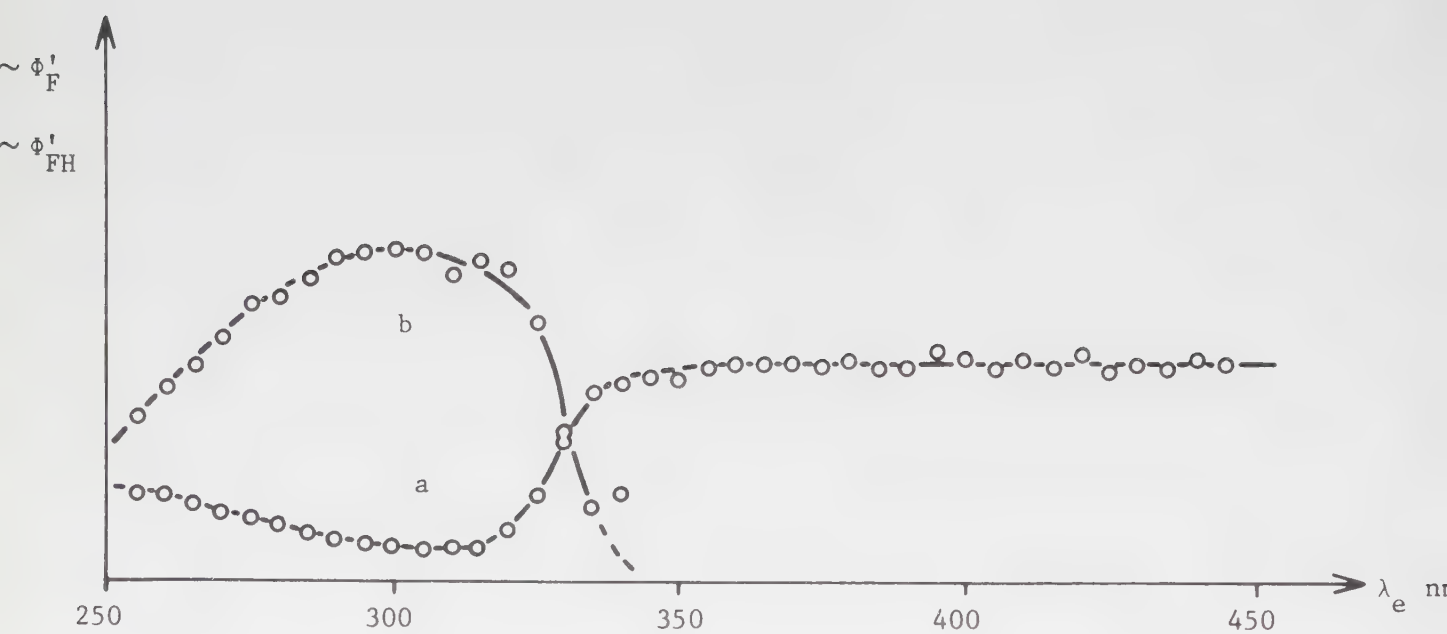


Figure 16

Biacétyle en solution dans l'eau (0,056 mole/l)

Variation relative des rendements quantiques d'émission
en fonction de la longueur d'onde d'excitation

- a) émission de phosphorescence du biacétyle ($\sim \phi'_F$)
- b) émission de fluorescence de l'hydrate ($\sim \phi'_{FH}$)

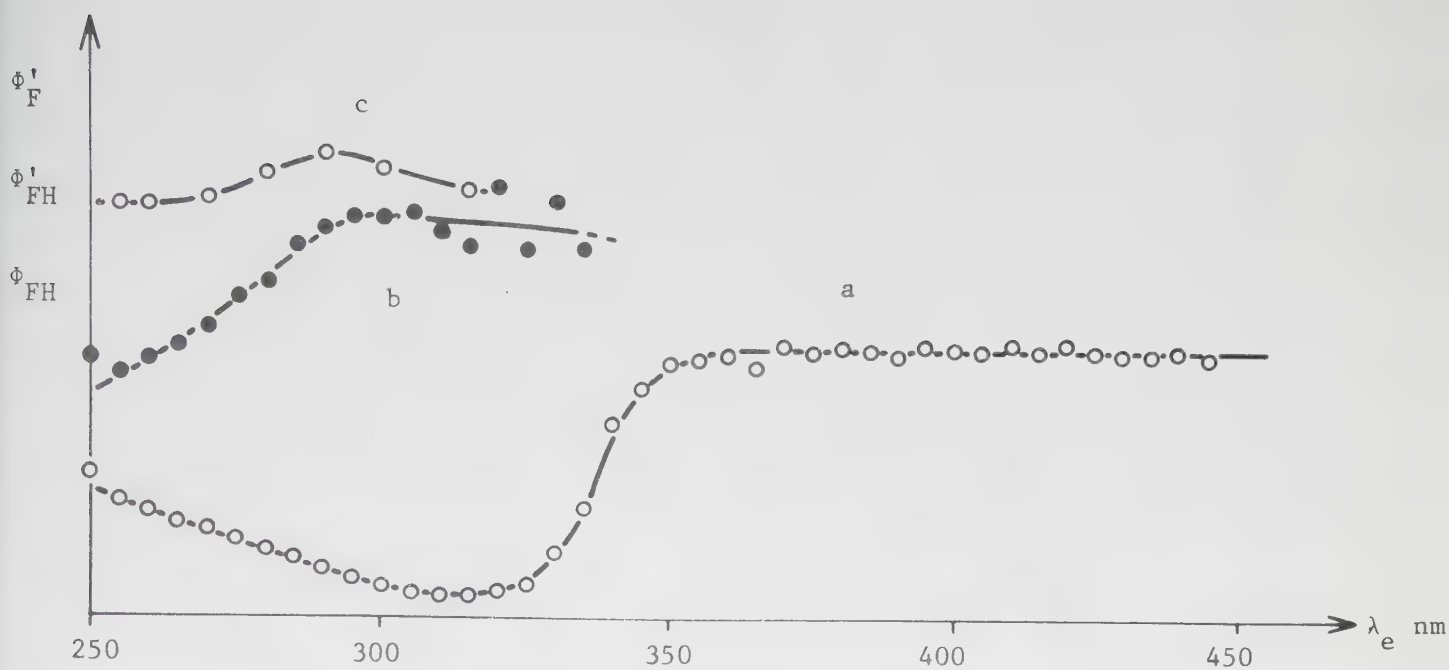


Figure 17

Biacétyle en solution dans le méthanol (0,056 mole/l)

Variation relative des rendements quantiques d'émission
en fonction de la longueur d'onde d'excitation

- a) émission de phosphorescence du biacétyle ($\sim \Phi_F$)
- b) émission de fluorescence de l'hémiacétal ($\sim \Phi'_{FH}$)
- c) émission corrigée de fluorescence de l'hémiacétal ($\sim \Phi_{FH}$)

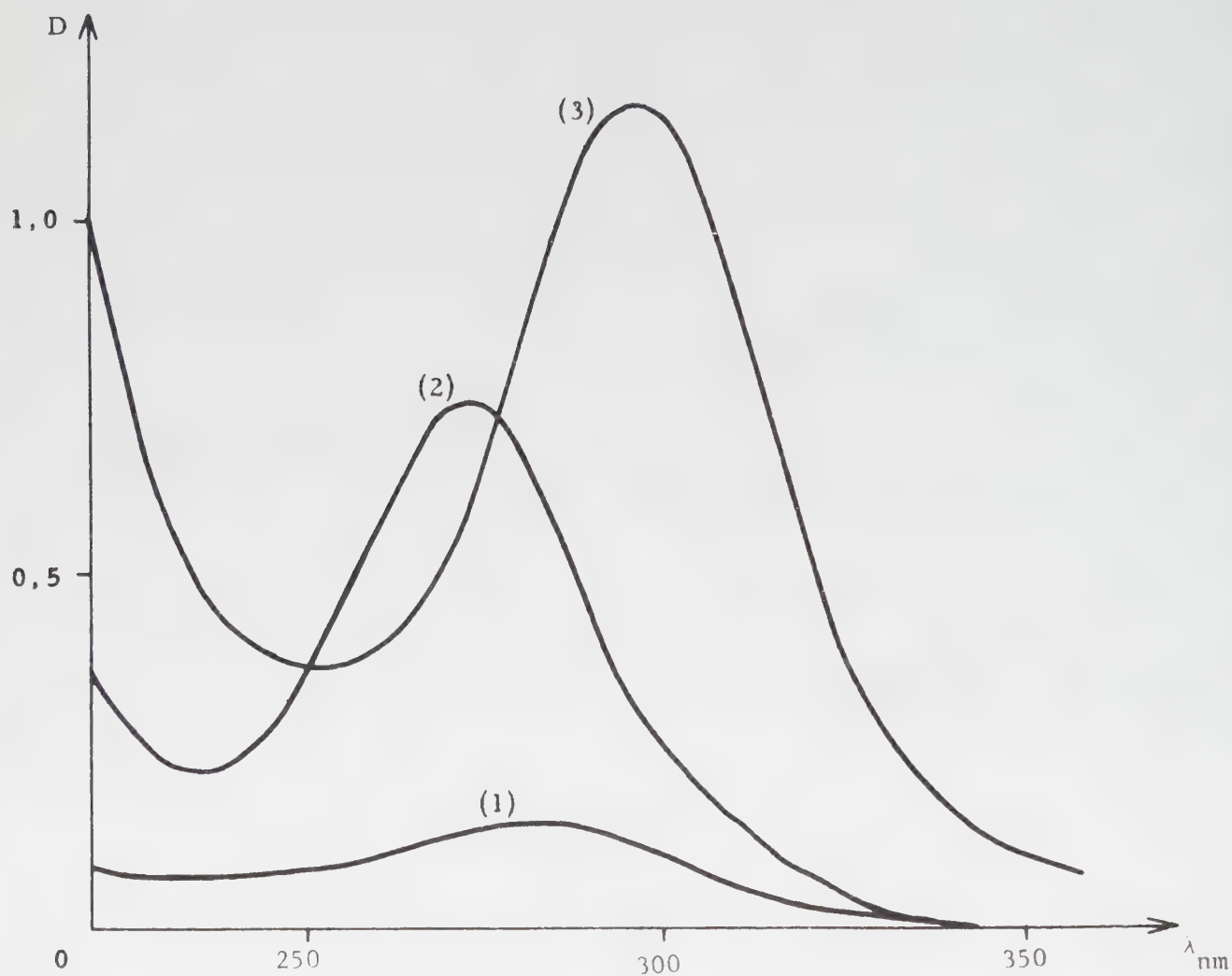


Figure 18

Dosage spectrophotométrique
de l'énol-énolate du biacétyle

- (1) : solution initiale de biacétyle $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l dans l'eau
- (2) : solution après irradiation
- (3) : solution précédente après addition de soude

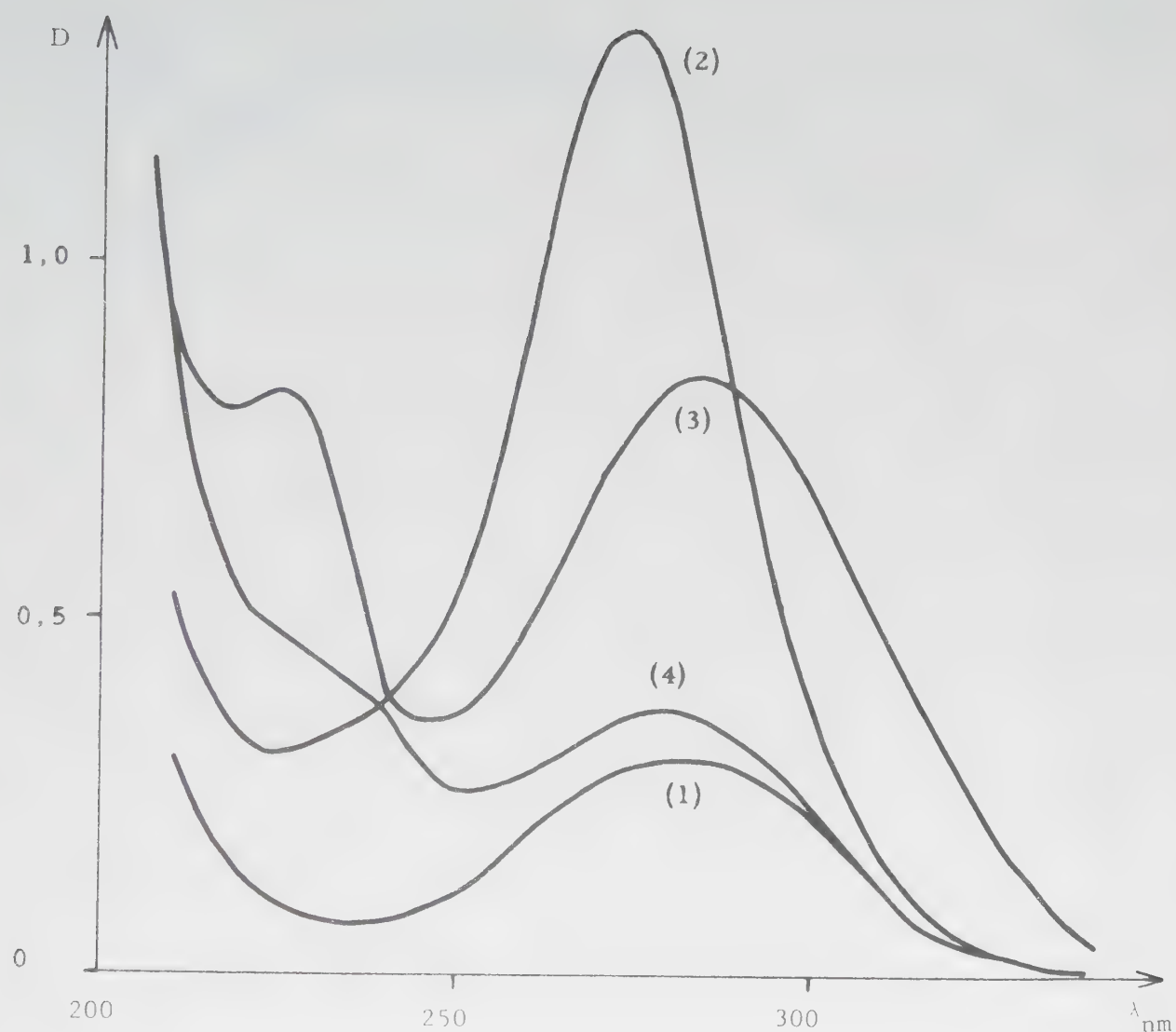


Figure 19

Addition de ICl sur l'énol du biacétyle

(1) : biacétyle $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l dans l'eau

(2) : solution (1) après irradiation

(3) : solution (2) après addition de ICl en excès

(4) : solution (3) après évolution

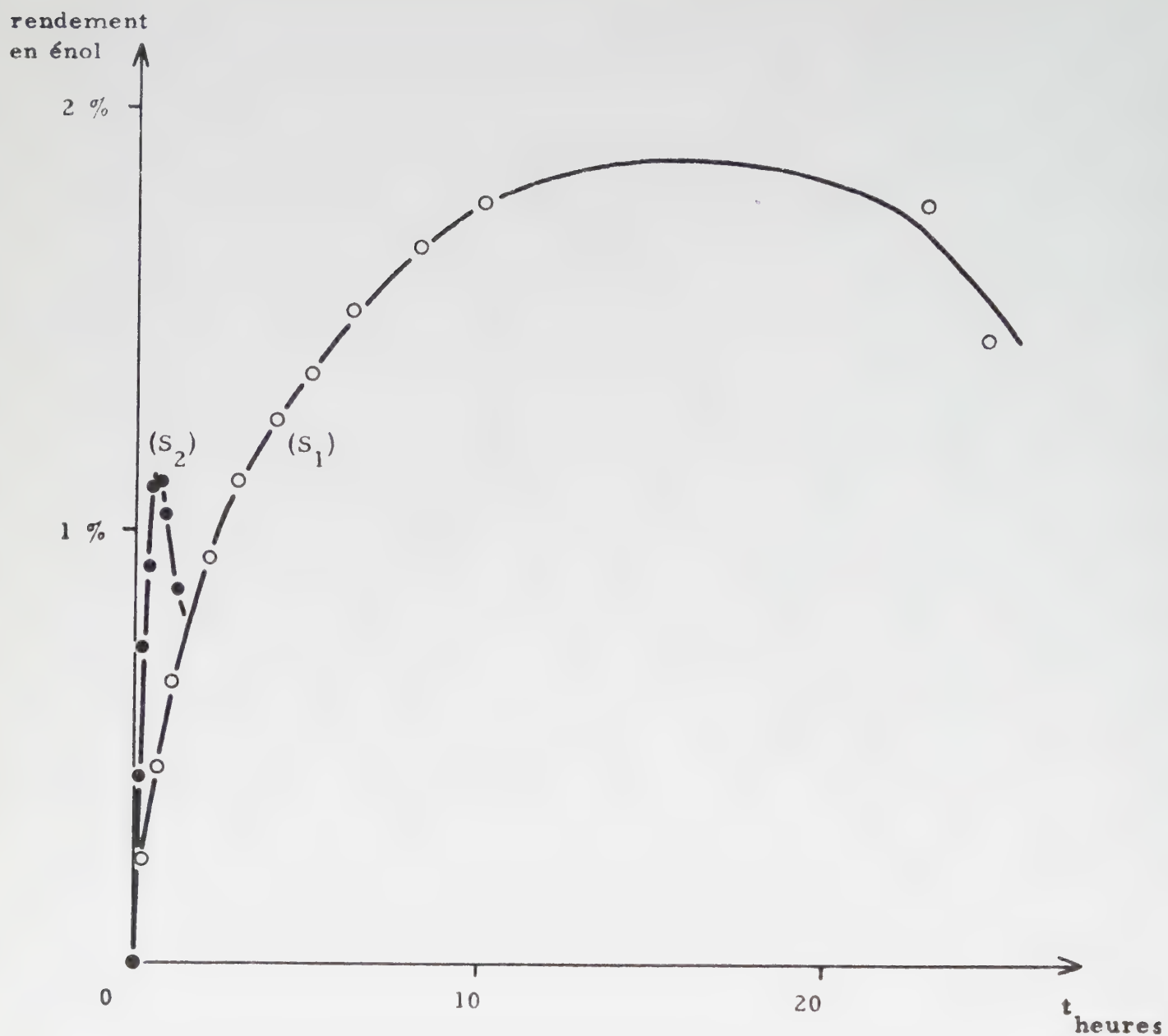


Figure 20

Photo-énolisation du biacétyle
Apparition de l'énol au cours du temps

(biacétyle) : $2,3 \cdot 10^{-3}$ mole/l dans l'eau

$\theta = 20^\circ\text{C}$

$I_a = 4 \cdot 10^{-6}$ E/l/s

excitation dans le premier état singulet (S_1)
et dans le second état singulet (S_2)

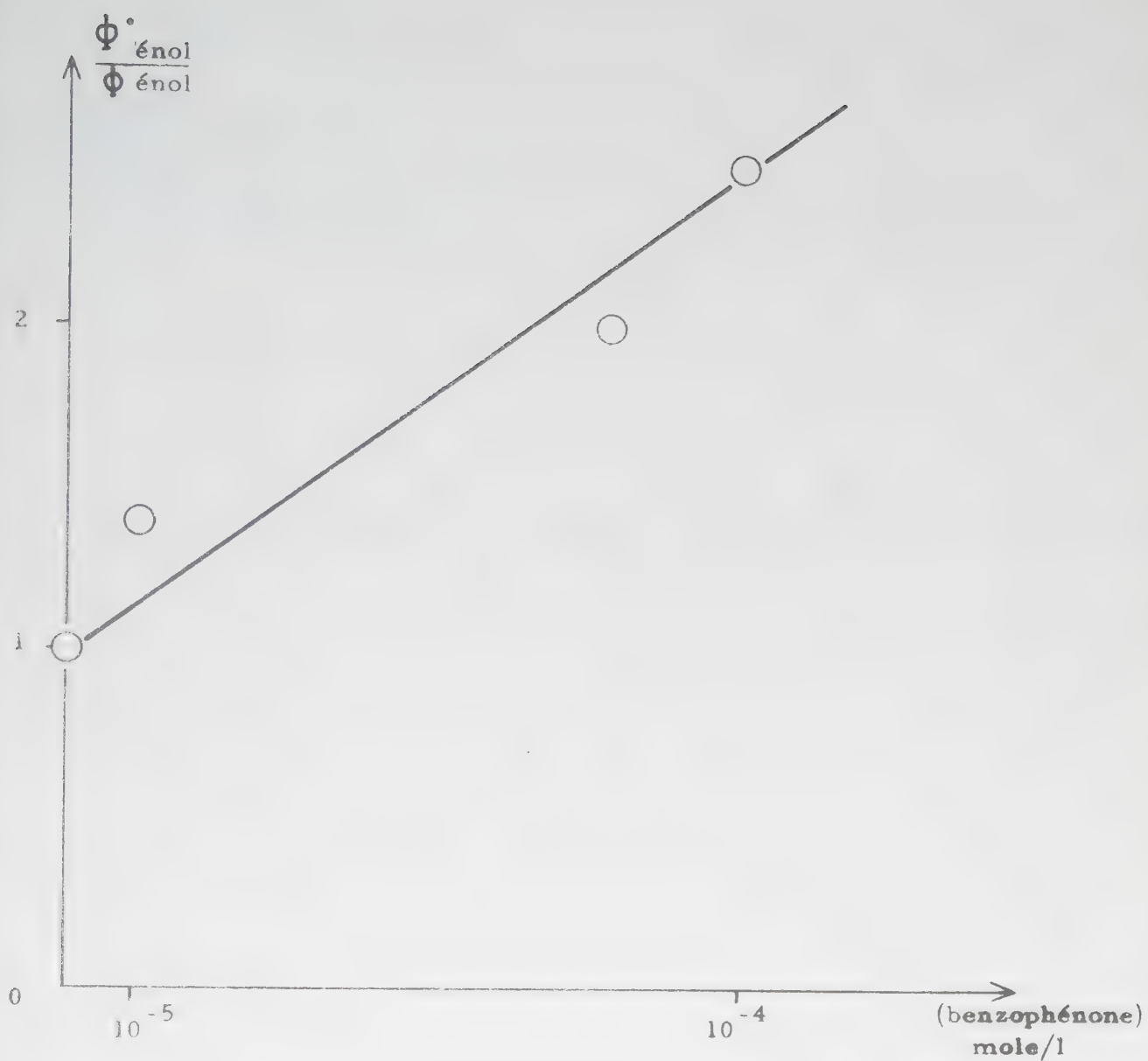


Figure 21

Inhibition par la benzophénone
de la photo-énolisation du biacétyle
excité dans son premier état singulet

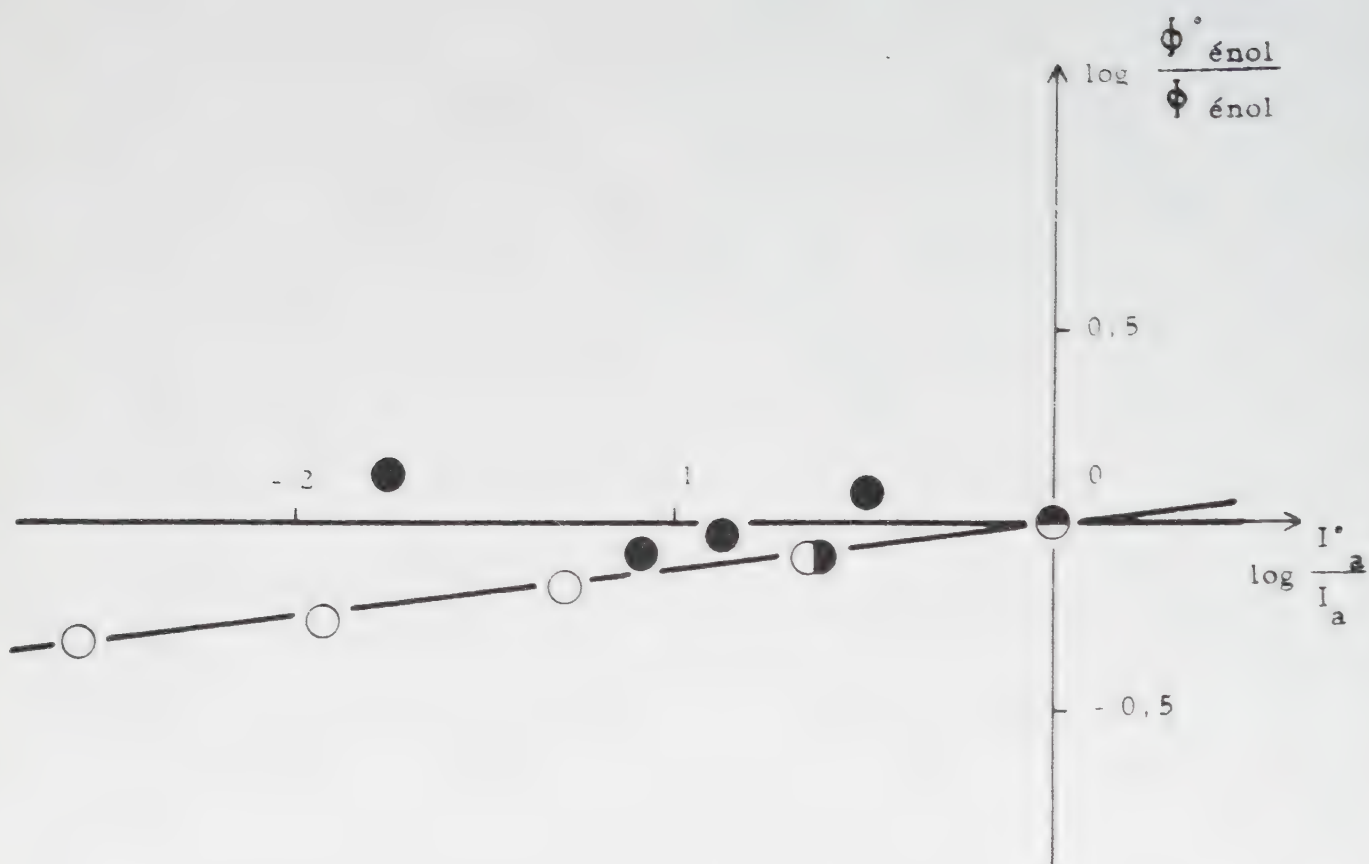


Figure 22

Photo-analyse de l'acétylène dans l'eau
Influence de l'intensité lumineuse

$I_a = 10^4$ unités de 10^{-5} W/m²

$\lambda = 10^3$

(concentration = $2.5 \cdot 10^{-2}$ mole/l)

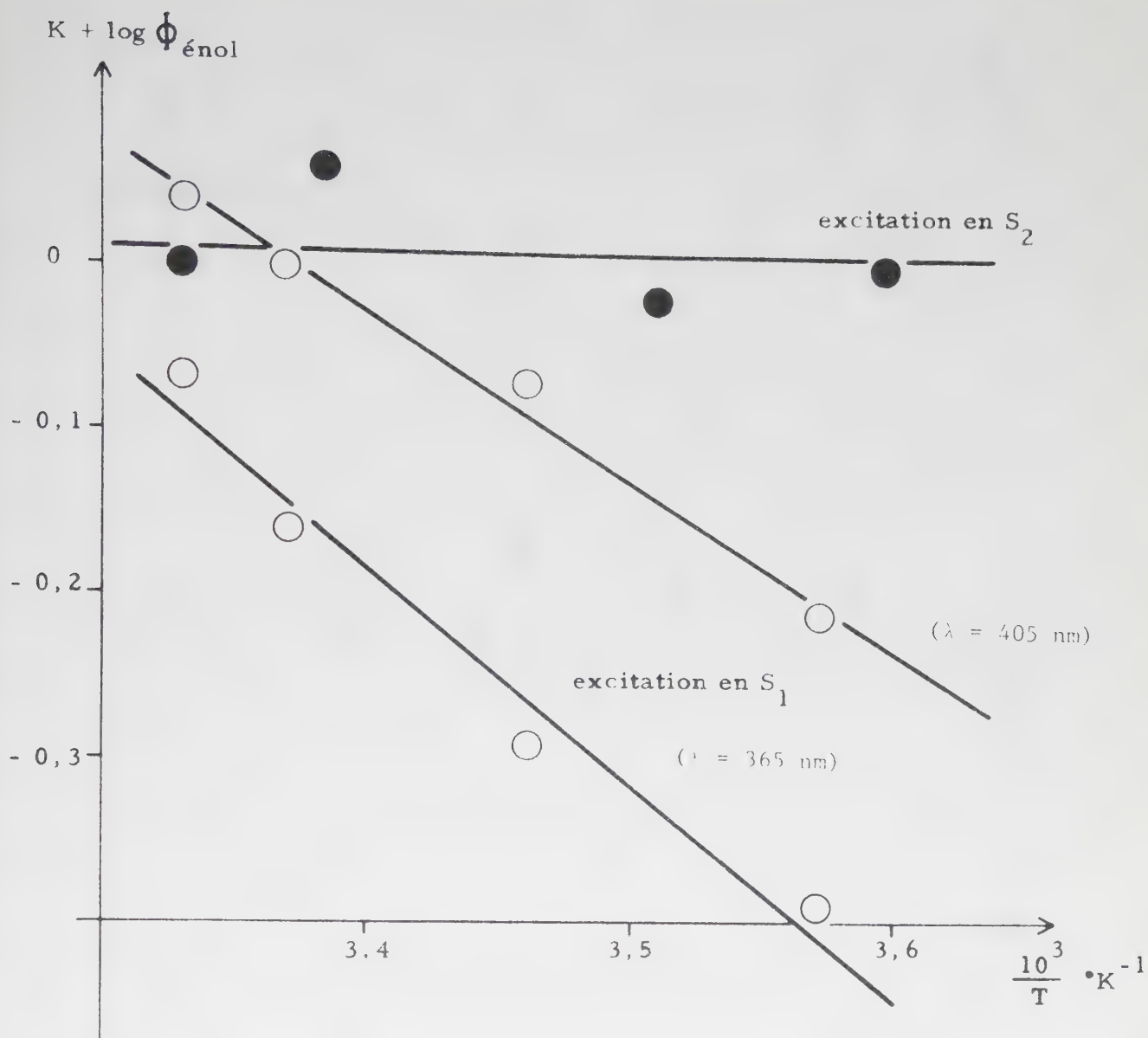


Figure 23

Photo-énolisation du biacétyle dans l'eau
Influence de la température

(biacétyle) = $2,3 \cdot 10^{-2}$ mole/l

$I_a \approx 10^{-5}$ E/l/s

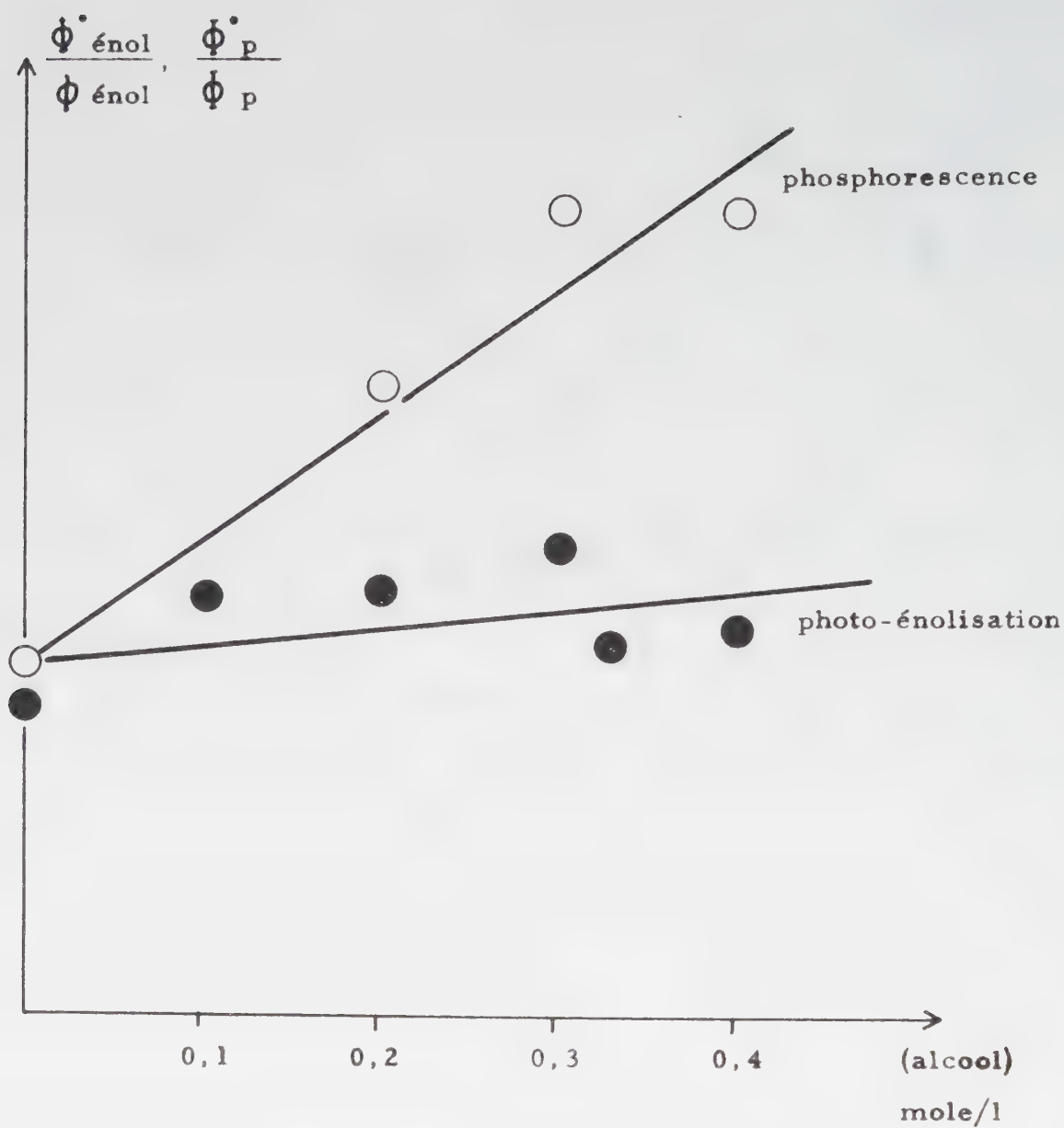


Figure 24

Inhibition par l'alcool isopropylique
de la photo-énolisation et de la phosphorescence

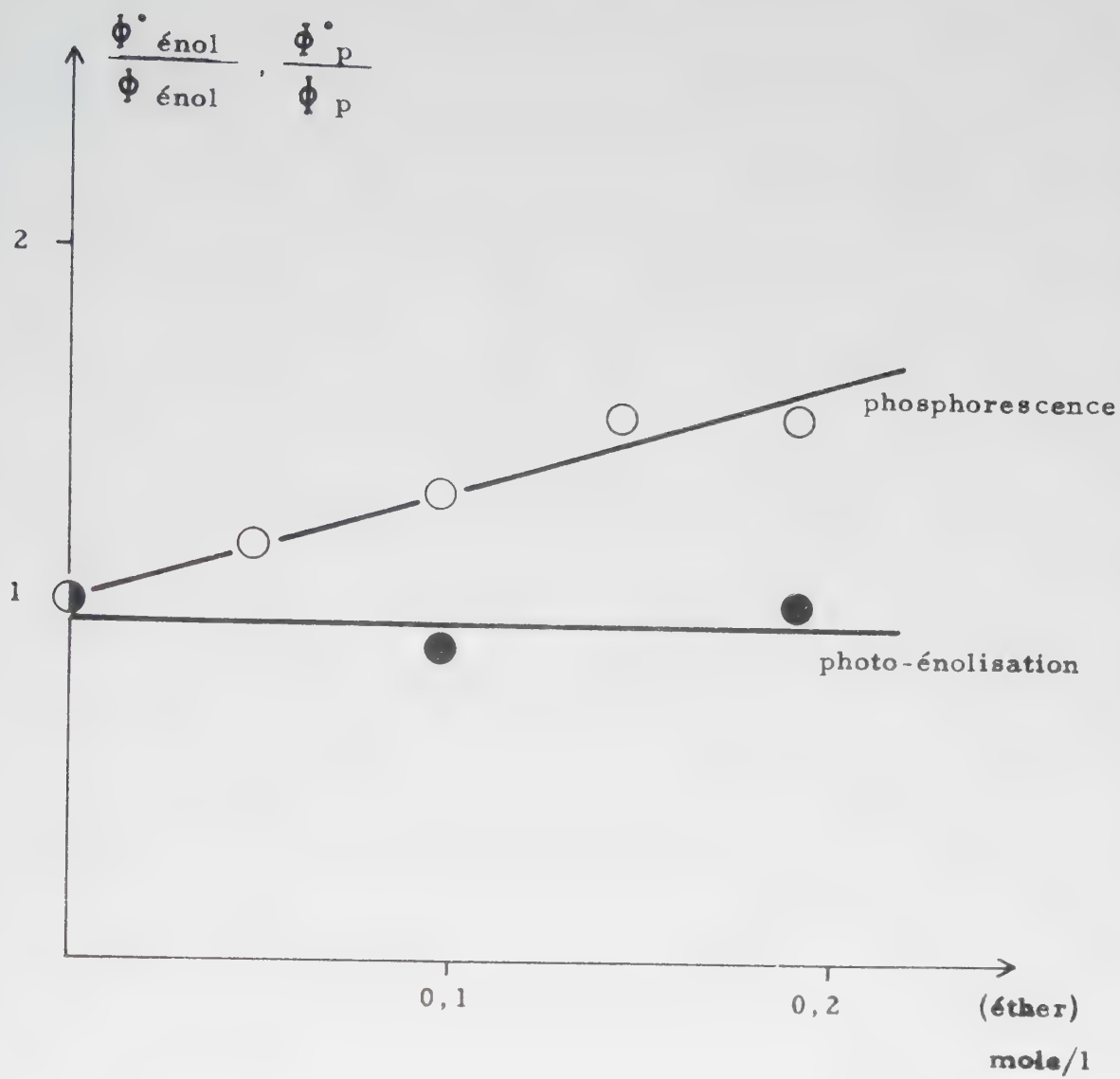


Figure 24 bis

Inhibition par l'ether diéthylique
de la photo-énolisation et de la phosphorescence

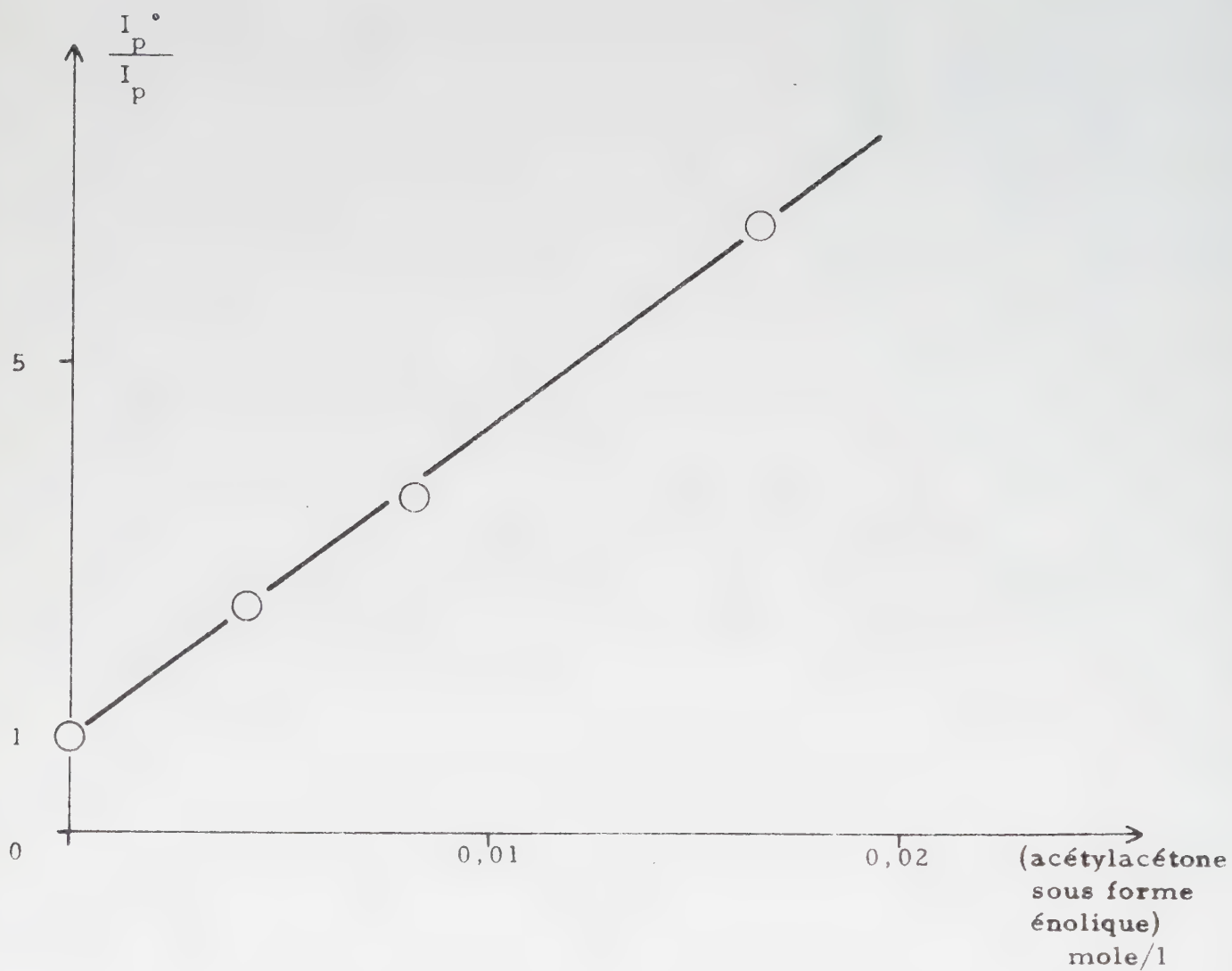


Figure 24 ter

Emission de phosphorescence du biacétyl
Inhibition par l'acétylacétone sous forme énolique

solvant : eau

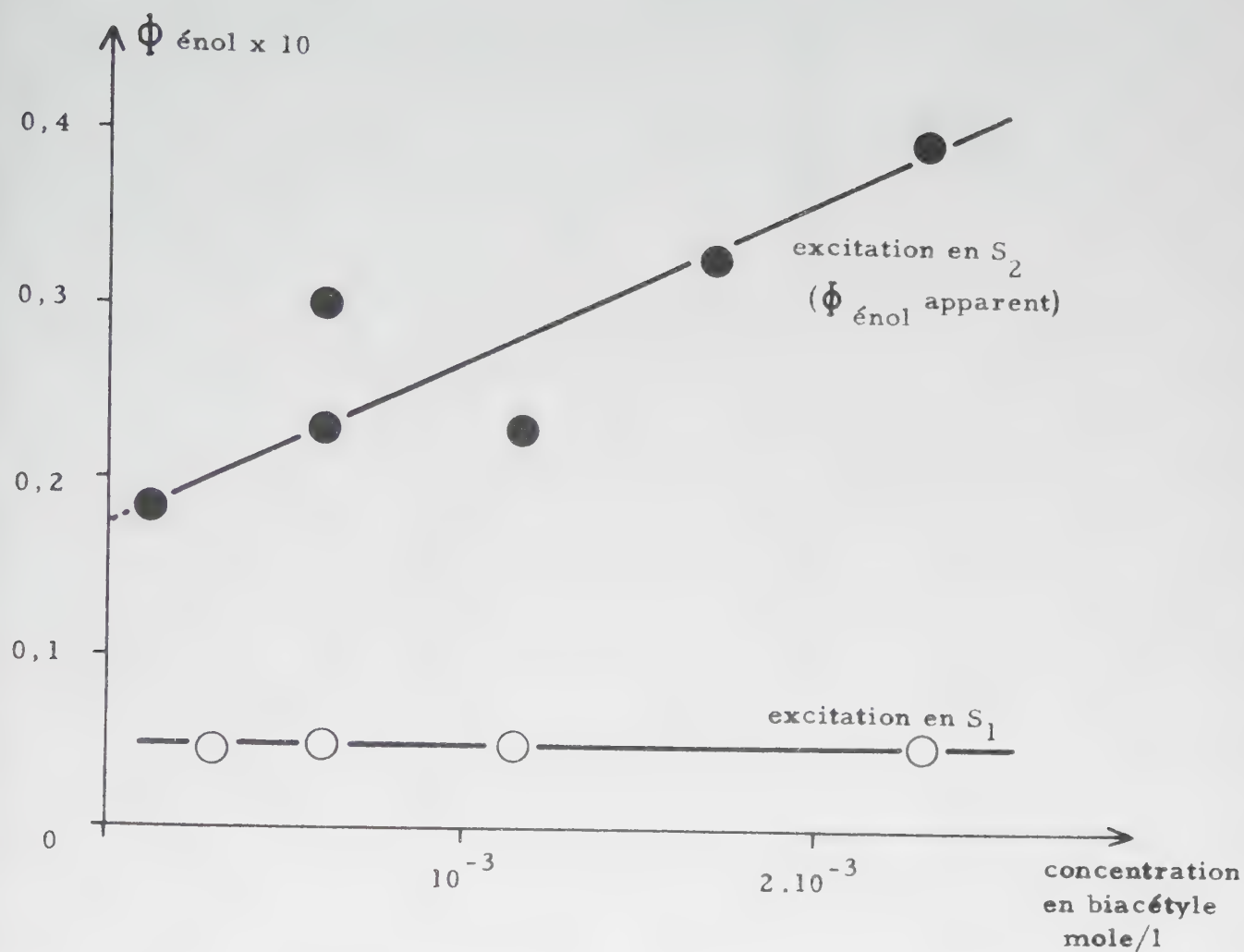


Figure 25

Photo-énolisation du biacétyle dans l'eau
Influence de la concentration

$I_a = 10^{-5} \text{ E/l/s}$
 $T = 20^\circ\text{C}$

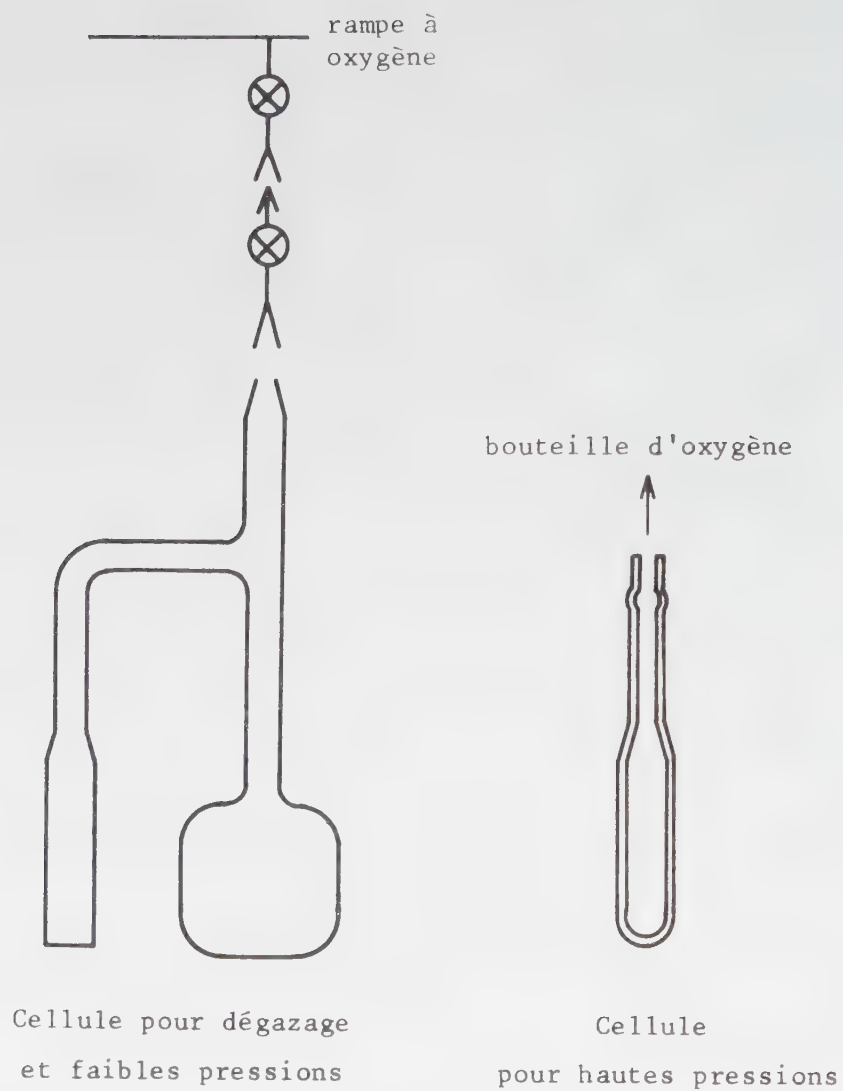


Figure 26

Cellules de spectrofluorimètre

(Echelle 1/2)

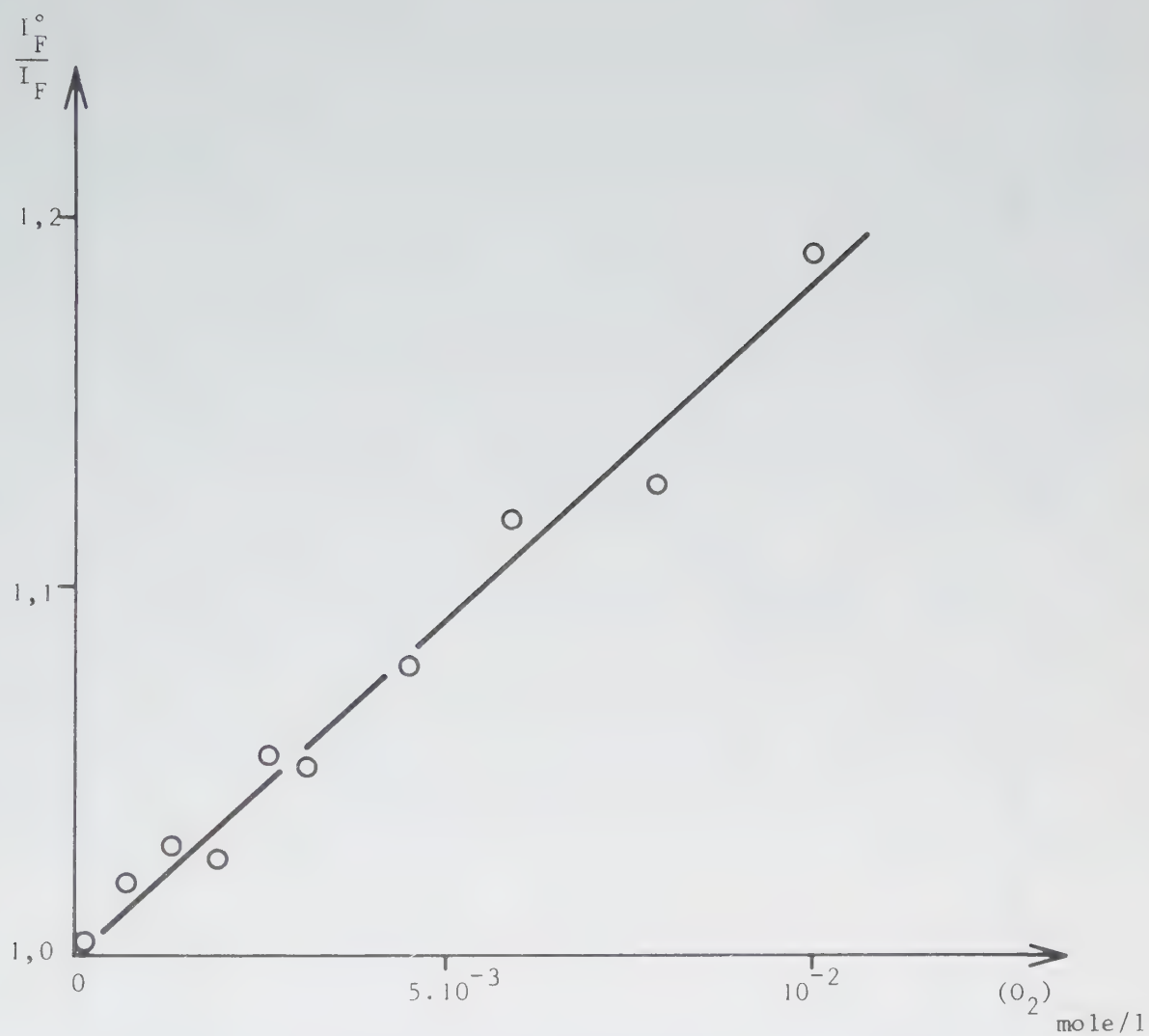


Figure 27

Droite de STERN-VOLMER relative à la désactivation
de l'état singulet S_1 du biacétylène par l'oxygène

solvant : décane

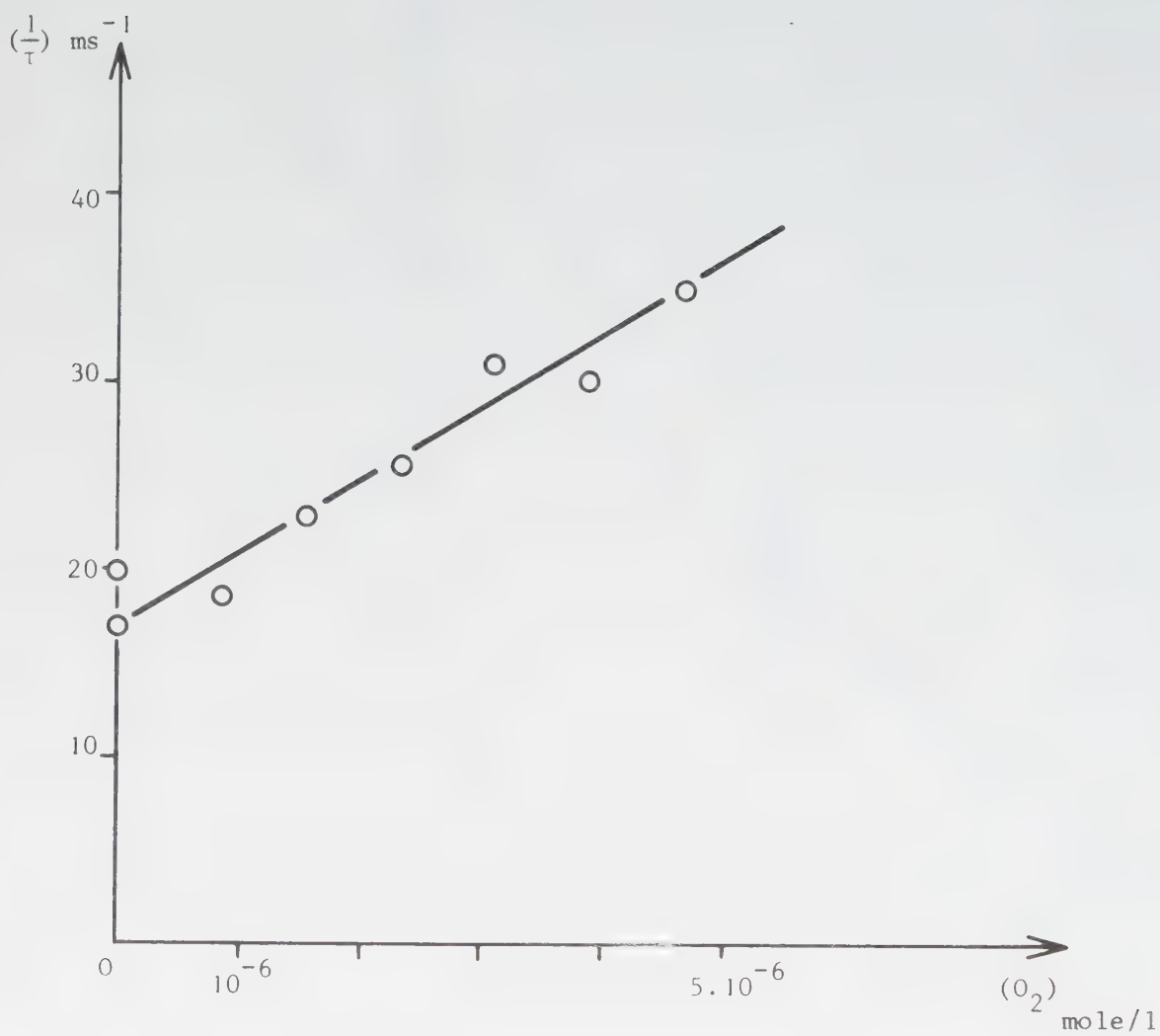


Figure 28

Droite de STERN-VOLMER relative à la désactivation
de l'état triplet T_1 du biacétylène par l'oxygène

solvant : décane

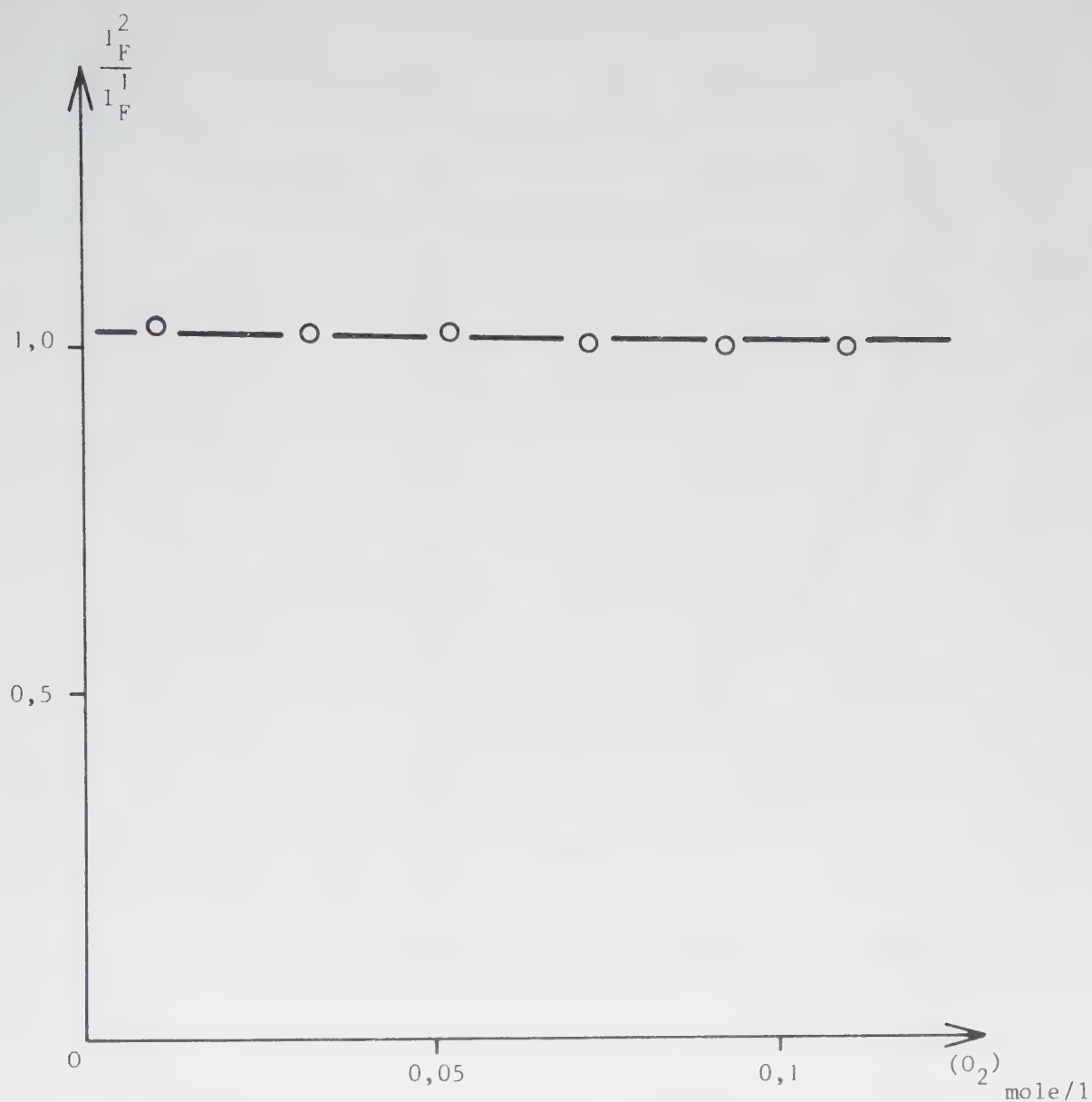


Figure 29

Indépendance de la transition $S_2 \rightarrow S_1$
vis-à-vis de l'oxygène

I_F^2 : intensité d'émission de fluorescence par excitation à 290 nm

I_F^1 : intensité d'émission de fluorescence par excitation à 380 nm

Solvant : décane

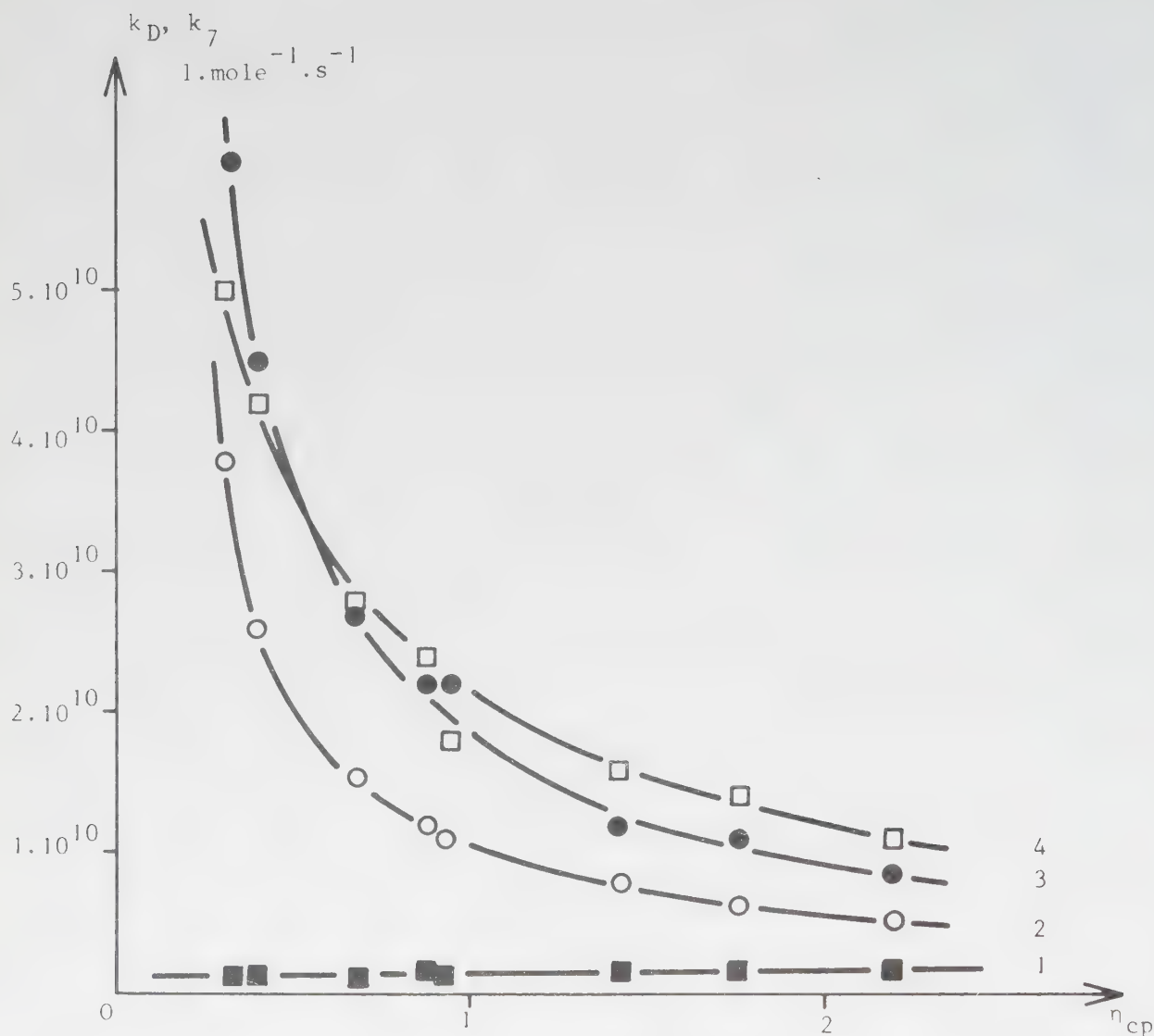


Figure 30

Effet de la viscosité sur la constante de vitesse
 du processus de désactivation du biacétylène excité par l'oxygène :

1 k_7 : constante de vitesse expérimentale

$\theta = 22^\circ C$

(Biacétylène) = 0,056 mole/l

k_D : constante de vitesse d'un processus contrôlé
 par la diffusion

2 selon STOKES et EINSTEIN (⁶¹)

3 selon GIERER et WIRTZ (⁶³)

4 selon WILKE et CHANG (⁶²)

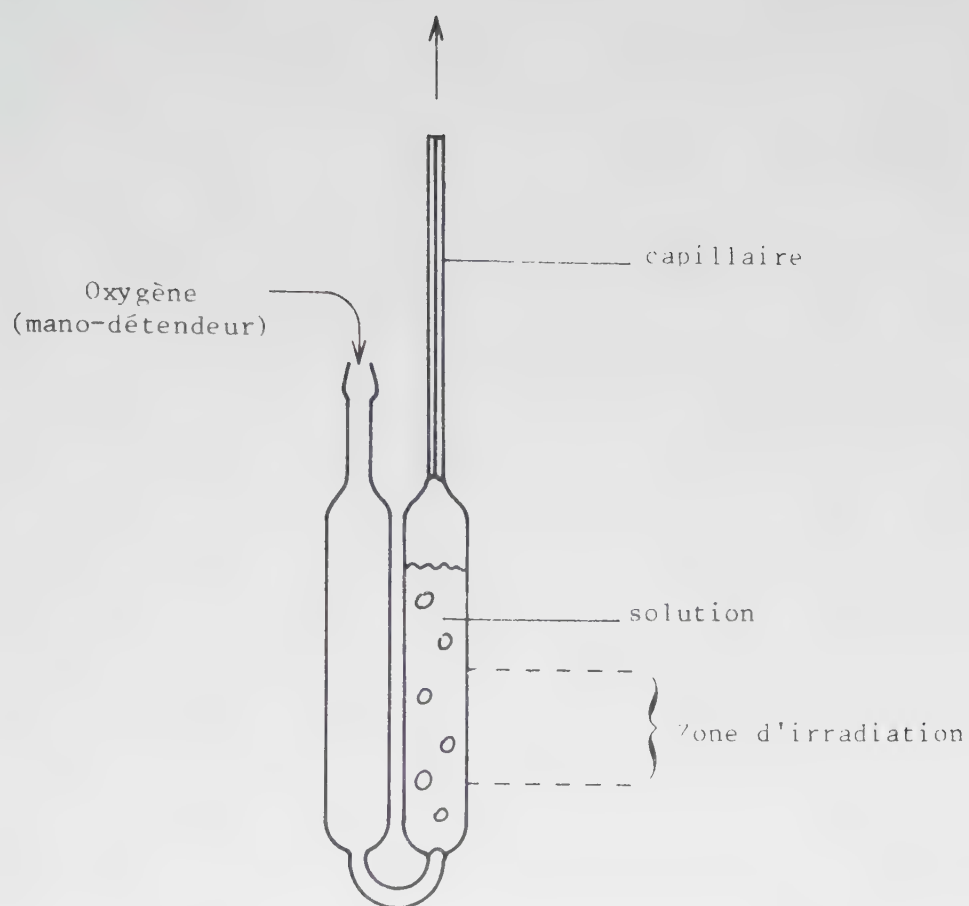


Figure 31

Cellule de photo-oxydation sous haute pression

(Echelle 1/2)

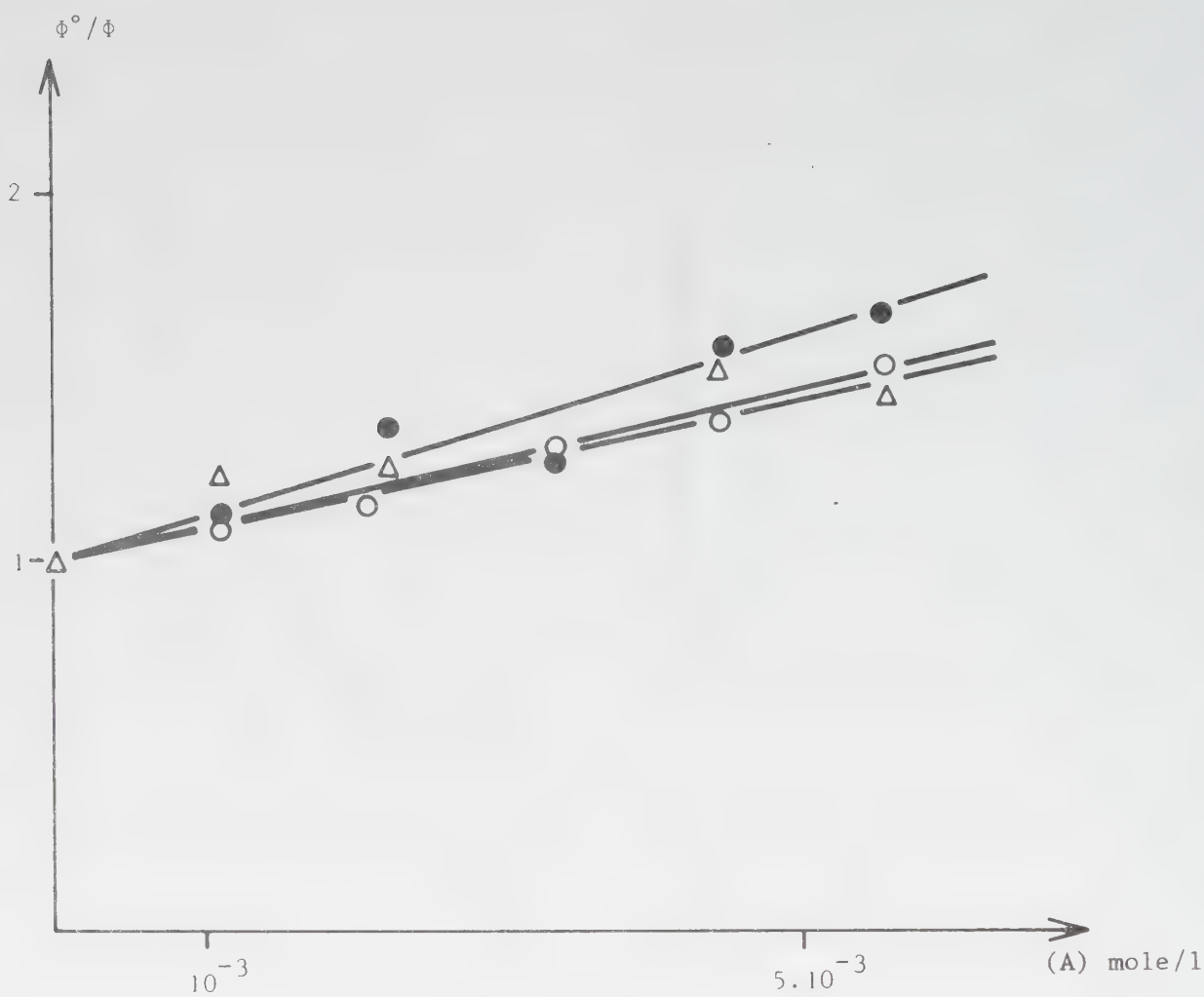


Figure 32 a

Inhibition de la photo-oxydation par l'anthracène :

"droites de STERN-VOLMER" relatives

- au peroxyde de biacétyle (●)
- à l'anhydride carbonique (○)
- au méthanol (Δ)

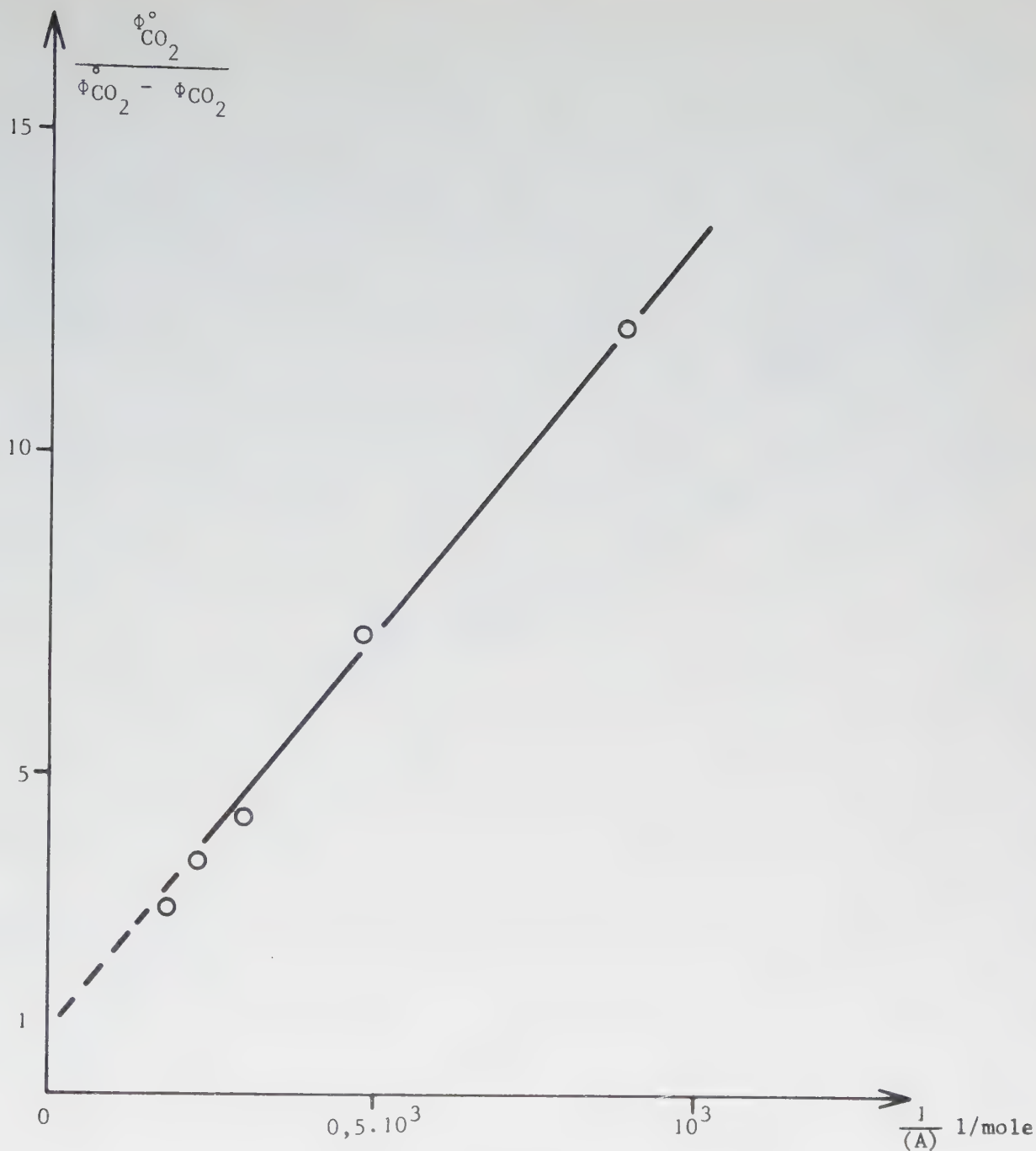


Figure 32 b

Inhibition de la formation d'anhydride carbonique
par l'anthracène

$\phi_{CO_2}^{\circ}$ rendement quantique de formation d'anhydride
en l'absence d'anthracène,

ϕ_{CO_2} même rendement en présence d'anthracène

solvant : décane

$(O_2) : 10^{-2} \text{ mole/l}$

(Biacétyl) : 0,115 mole/l

$\theta : 6^{\circ}C$

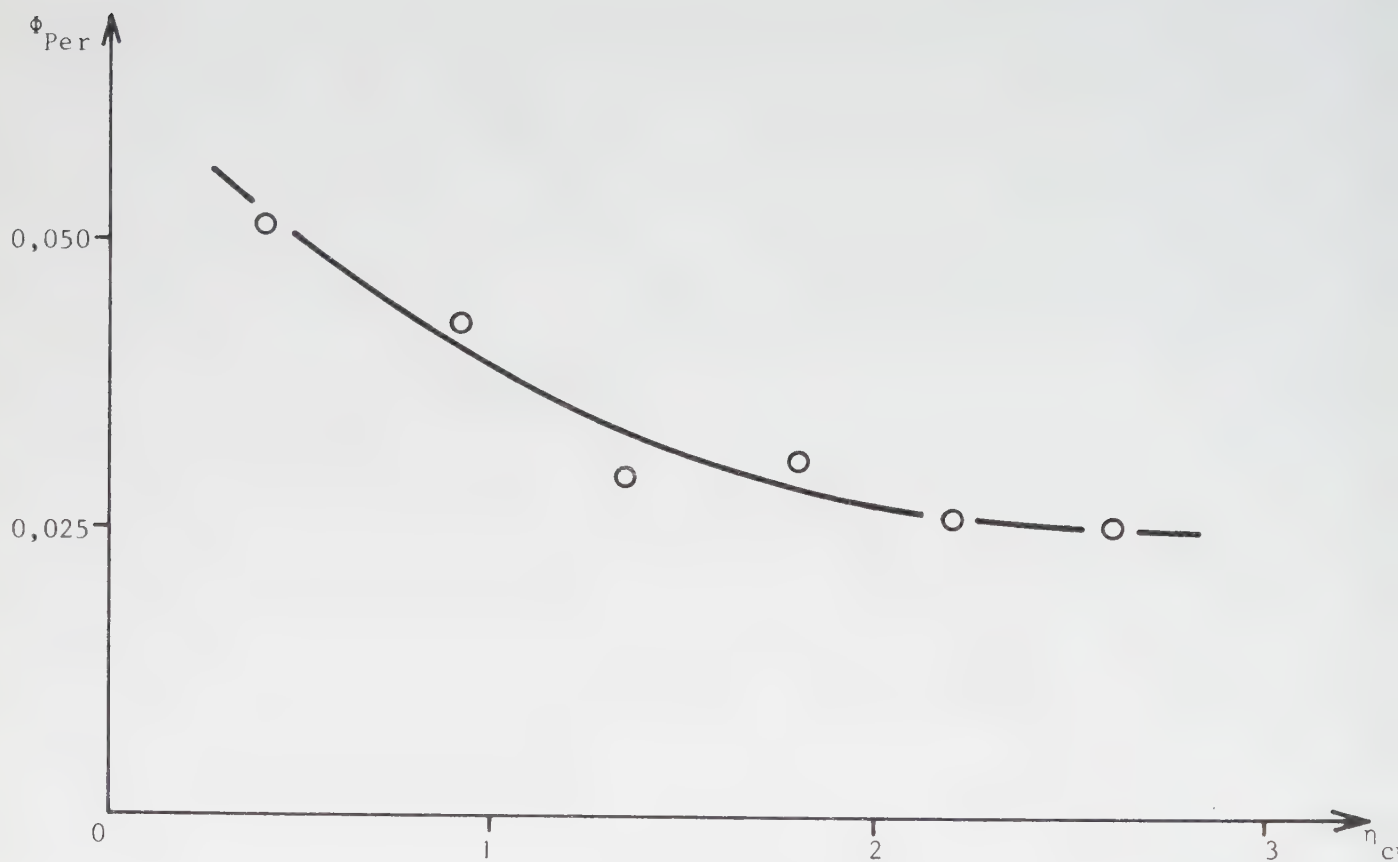


Figure 32 c

Variation du rendement quantique de formation
de peroxyde de biacétyle ϕ_{Per} en fonction de la viscosité

$$(\text{Biacétyle}) = 0,056 \text{ mole/l}$$

$$(\text{O}_2) \approx 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$\theta = 20^\circ\text{C}$$

$$\lambda_e = 405 \text{ nm}$$

Solvants : heptane, décane, dodécane, tridécane,
tétradécane, pentadécane

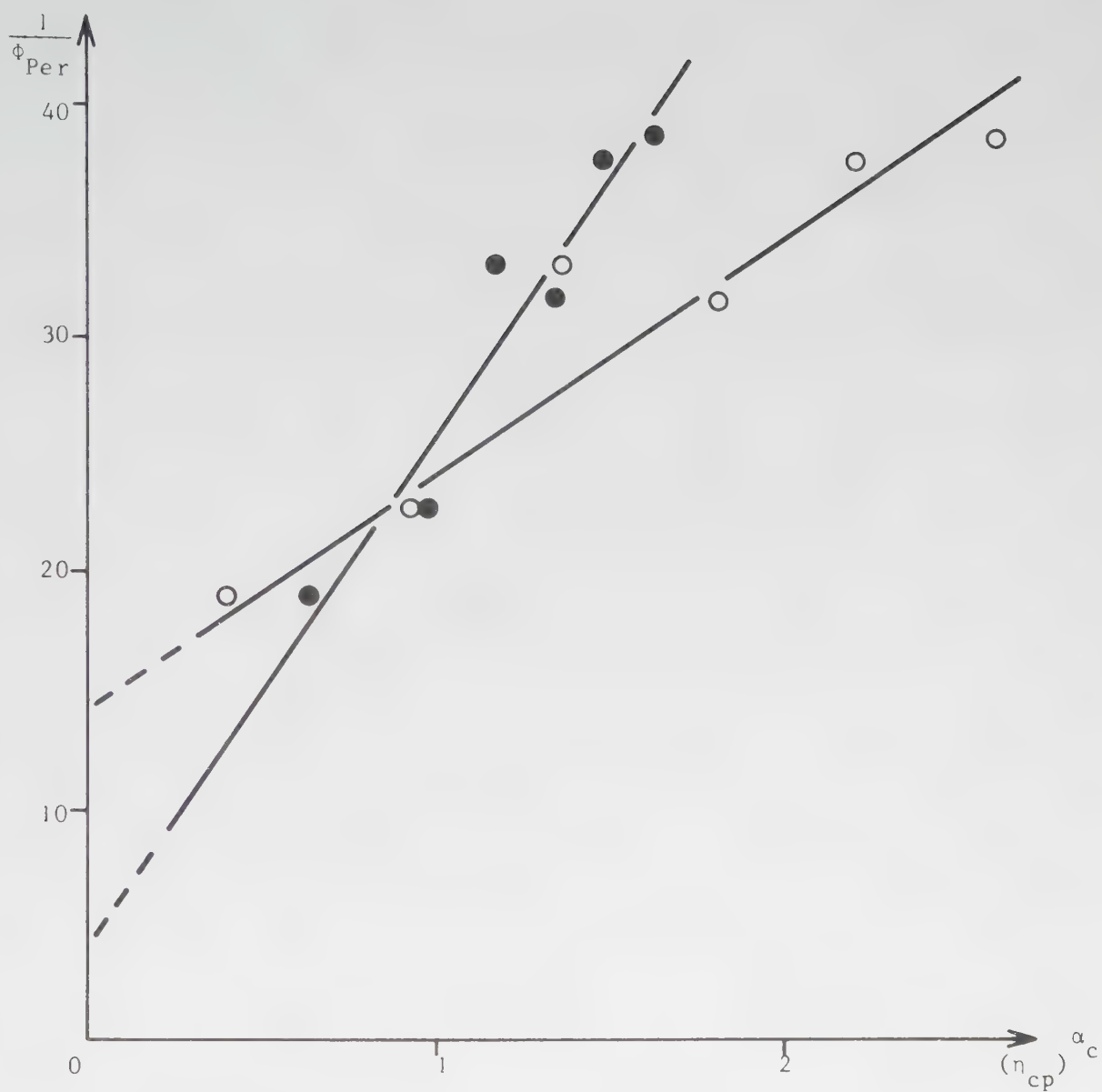


Figure 32 d

Variation de ϕ_{Per}^{-1} en fonction de η^{α_c} (cf. 32 c)

- $\alpha_c = 0,5$
- $\alpha_c = 1$

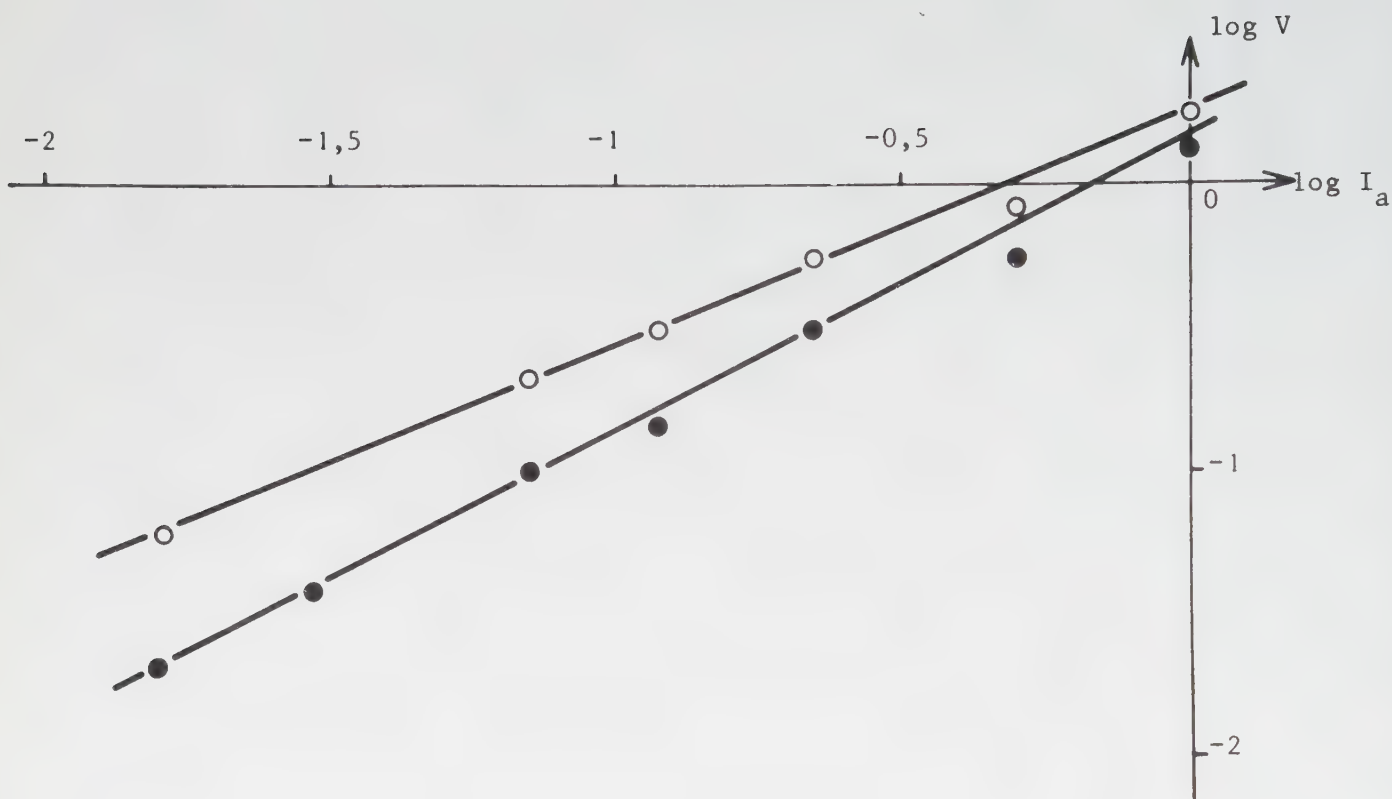


Figure 35 a

Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a
sur la vitesse de formation des produits de photo-oxydation

(Biacétyle) = 0,115 mole/l

$\theta = 5^\circ\text{C}$

solvant : décane

- Peroxyde de biacétyle
- O Anhydride acétique

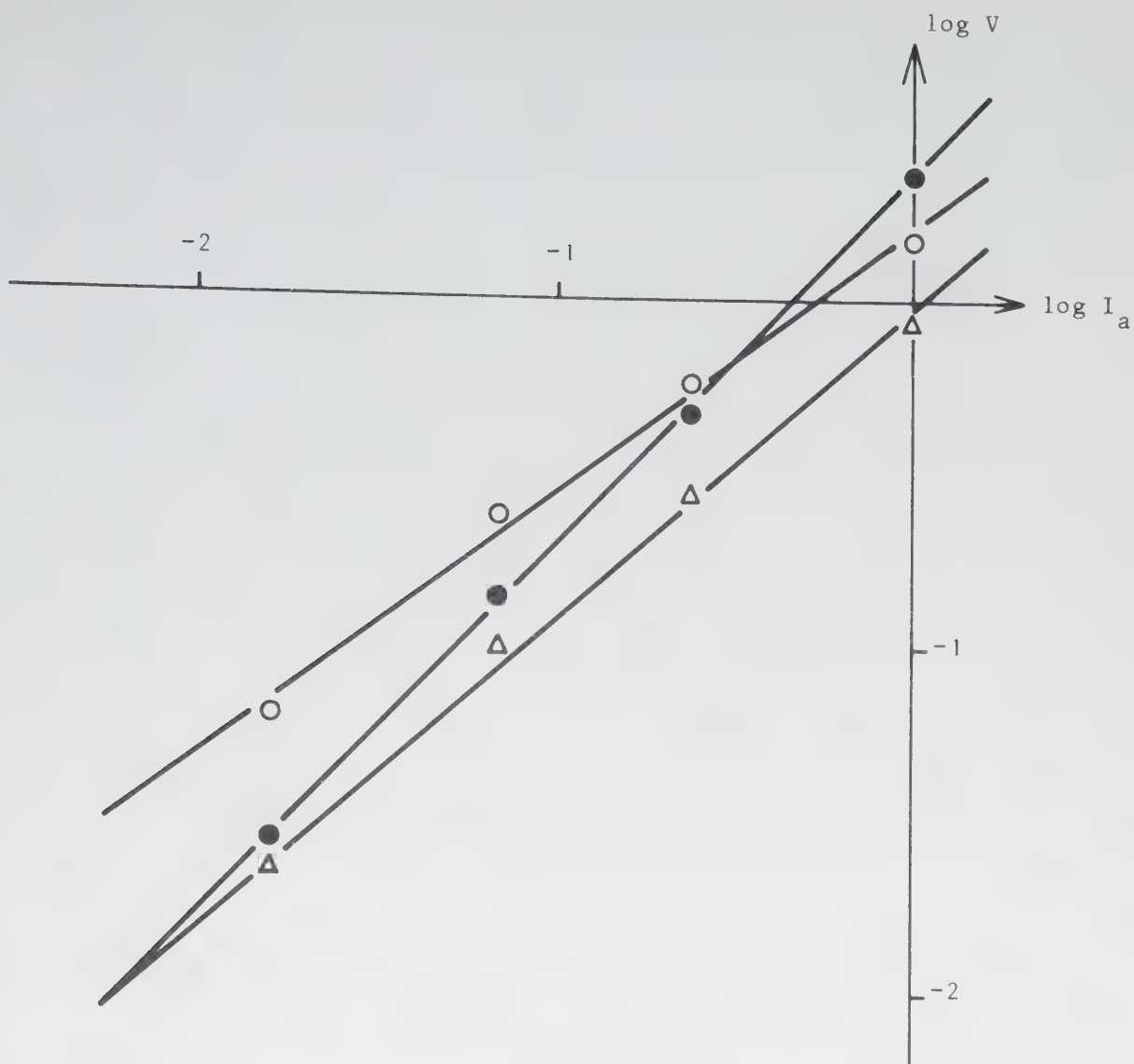


Figure 35 b

Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a
sur la vitesse de formation des produits de photo-oxydation

(Biacétyle) = 0,115 mole/l

$\theta \approx 6^\circ\text{C}$

solvant : cyclohexane

- Peroxyde de biacétyle
- Anhydride acétique
- Δ Acide acétique

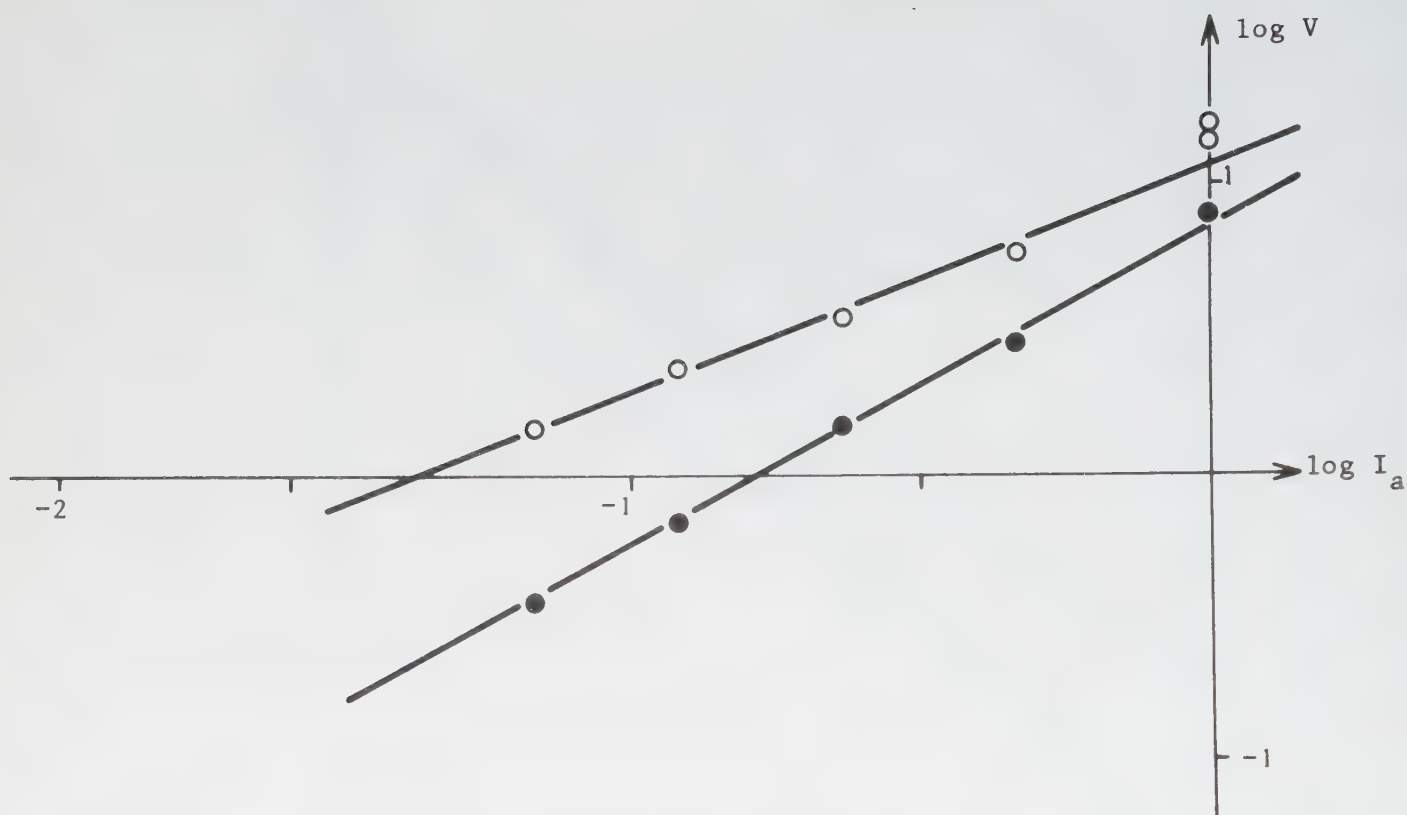


Figure 35 c

Influence de l'intensité lumineuse absorbée I_a
sur la vitesse de formation des produits de photo-oxydation

(Biacétyle) = 0,115 mole/l

$\theta \approx 6^\circ\text{C}$

solvant : tétradécane

● Peroxyde de biacétyle

○ Anhydride acétique

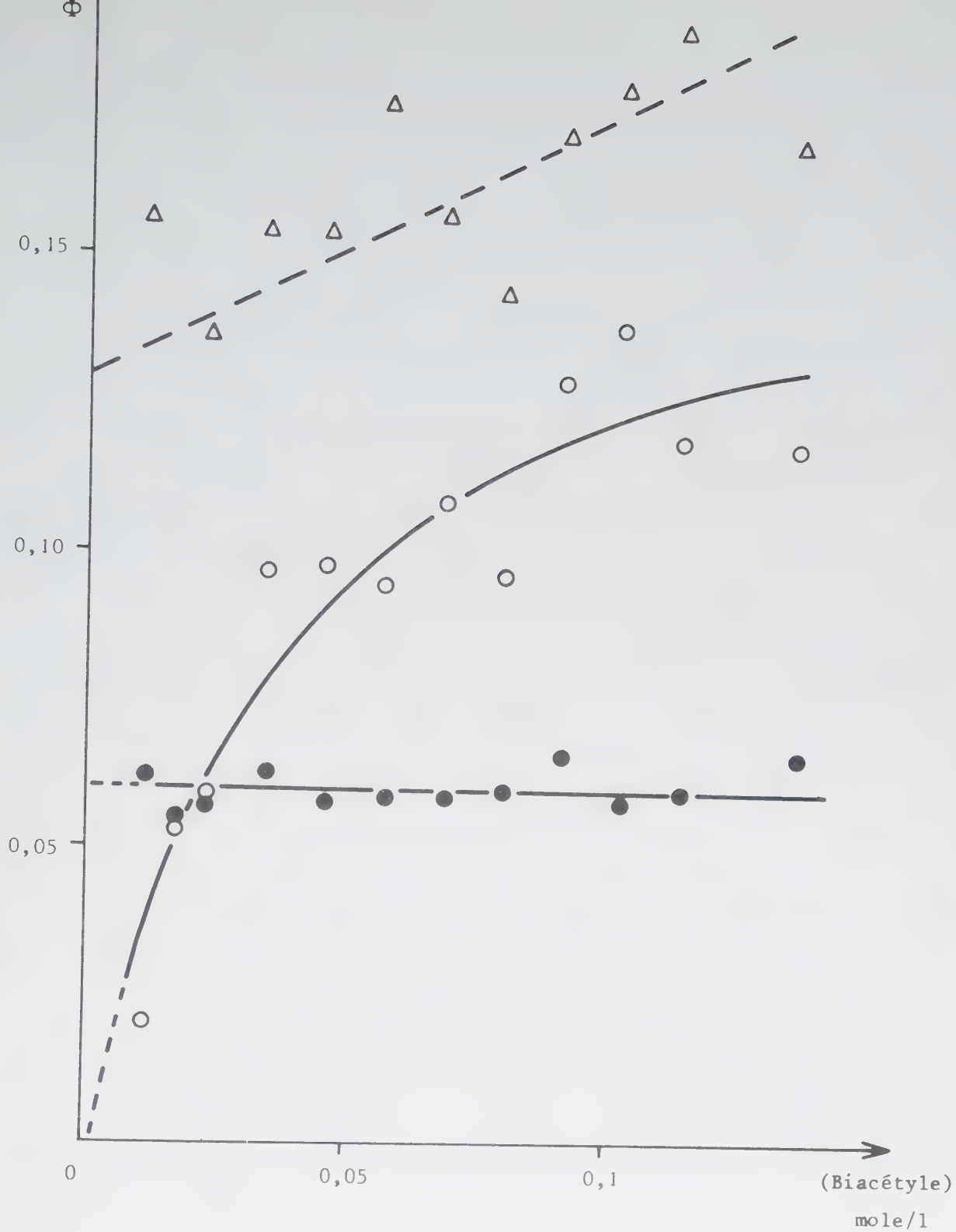


Figure 36 a

Variation en fonction de la concentration en biacétyle des rendements quantiques,

Φ_{Per} (●) de formation de peroxyde de biacétyle,

Φ_{Anh} (○) de formation d'anhydride acétique,

$\Phi_{\text{Ac}} \times 0,75$ (Δ) d'acide acétique.

$I_a = 6 \cdot 10^{-4} \text{ E/l/s}$

$\theta = 6^\circ \text{C}$

$\lambda_e = 405 \text{ nm}$

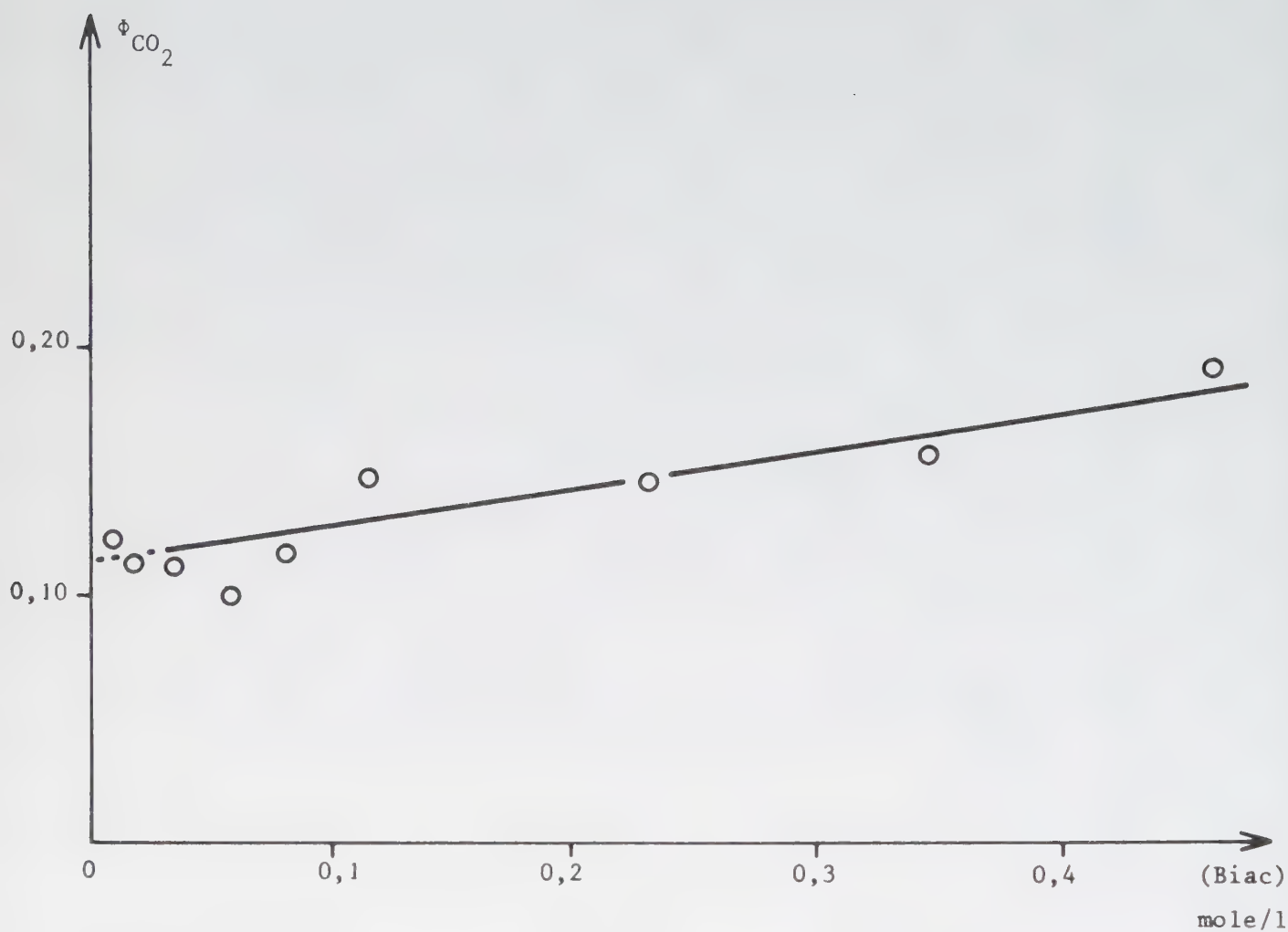


Figure 36 b

Variation du rendement quantique ϕ_{CO_2} de formation d'anhydride carbonique
en fonction de la concentration du biacétyl

$$I_a = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$\theta = 6^\circ\text{C}$$

$$\lambda_e = 405 \text{ nm}$$

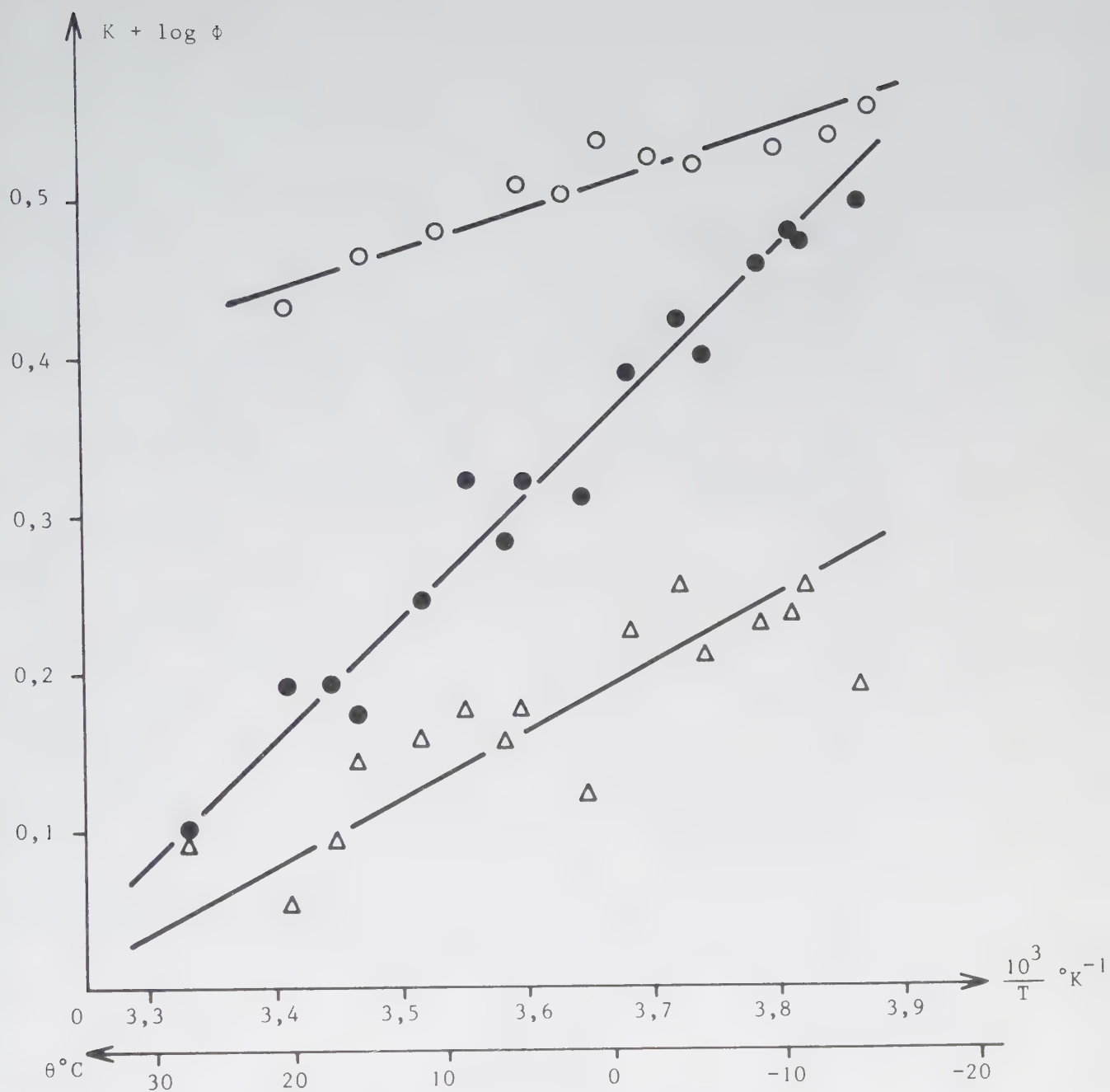


Figure 37

Variation avec la température des rendements quantiques,

ϕ_{Per} (●) de formation de peroxyde de biacétyle,
 ϕ_{Ac} (Δ) de formation d'acide acétique,
 ϕ_{CO_2} (○) de formation d'anhydride carbonique.

(Biac) = 0,115 mole/l
 $I_a = 6 \cdot 10^{-4}$ E/l/s
 $\lambda_e = 405$ nm

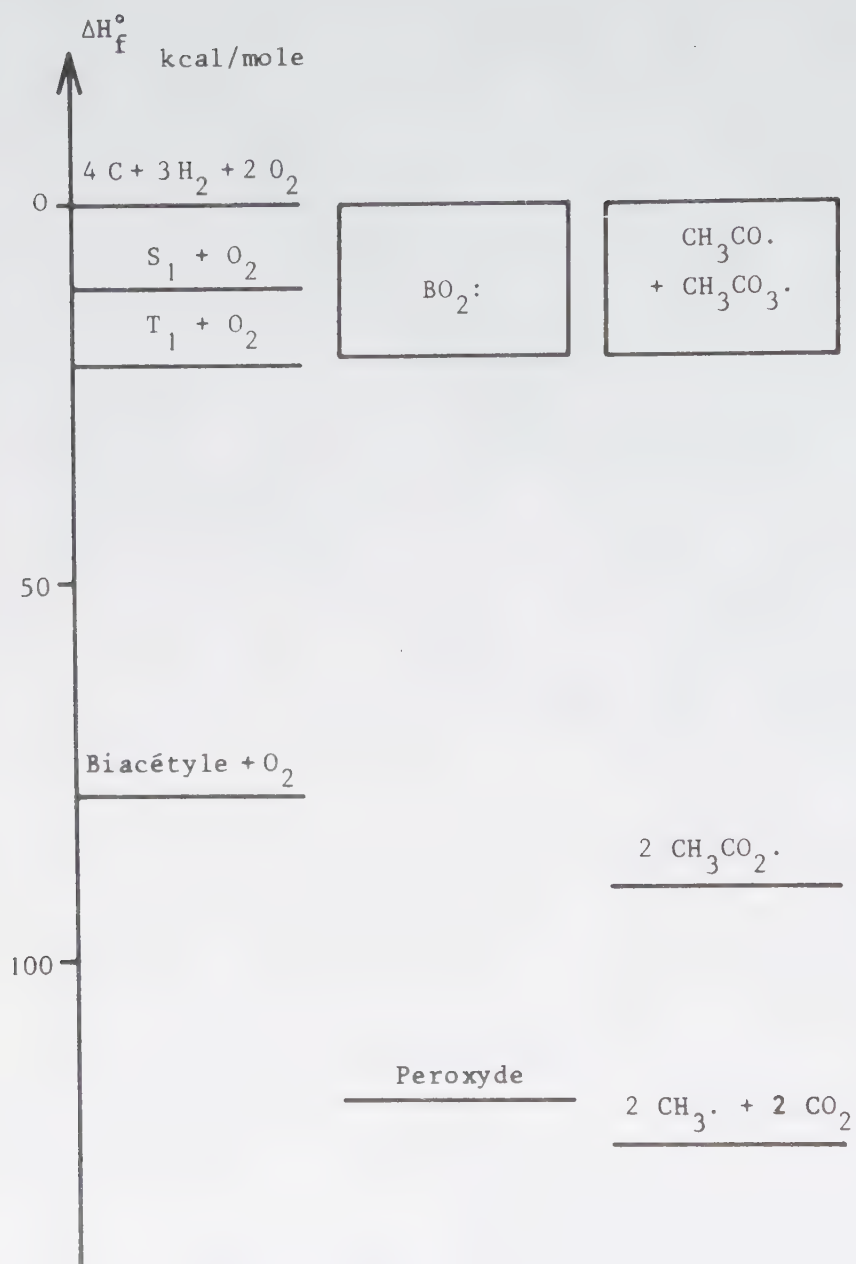


Figure 38

Diagramme énergétique semi-quantitatif

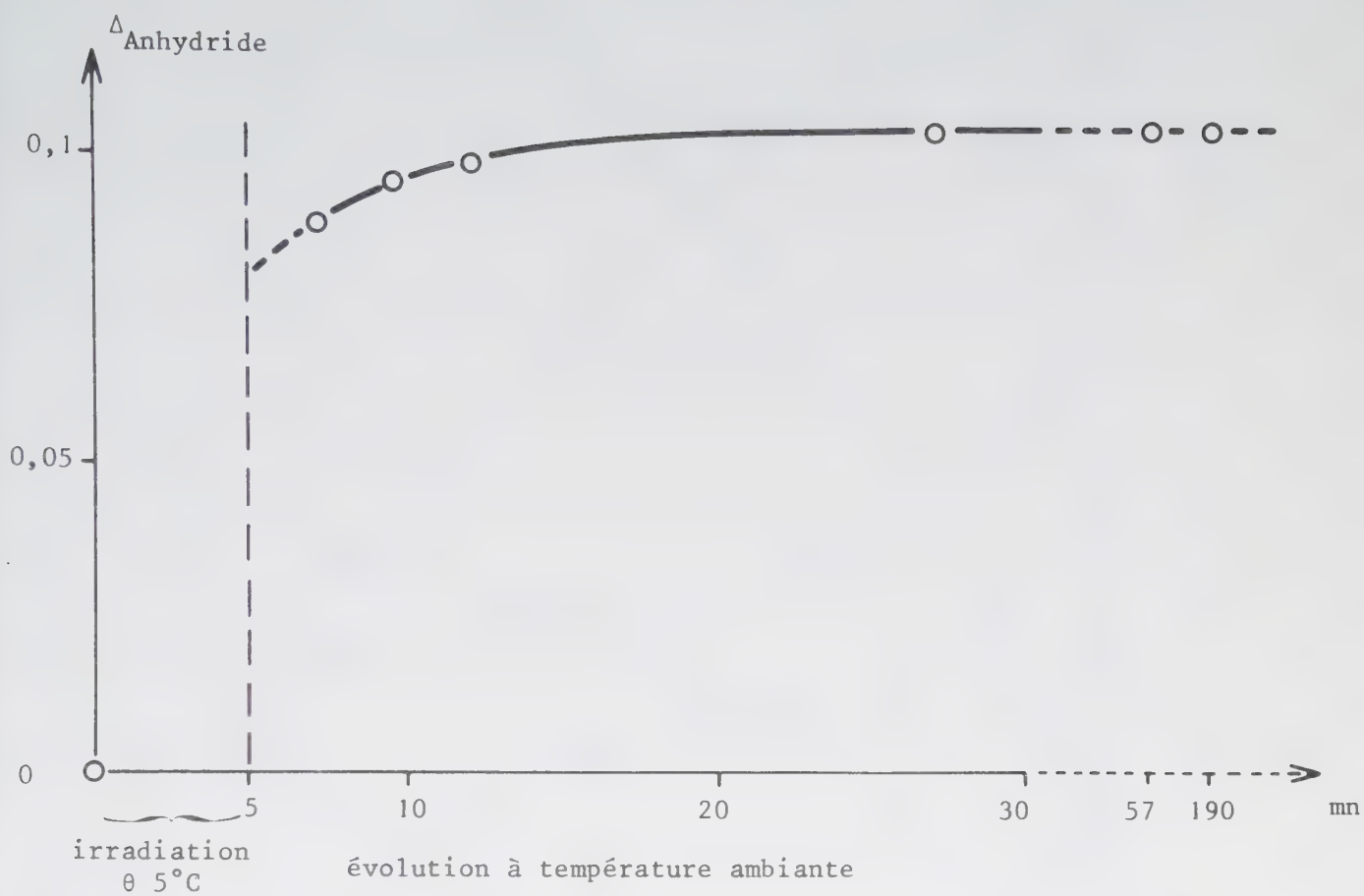


Figure 39

Evolution de la solution photo-oxydée

$(\text{Biac}) = 0,115 \text{ mole/l}$
 $I_a = 6 \cdot 10^{-4} \text{ E/l/s}$
 $\lambda_e = 405 \text{ nm}$
 solvant : décane

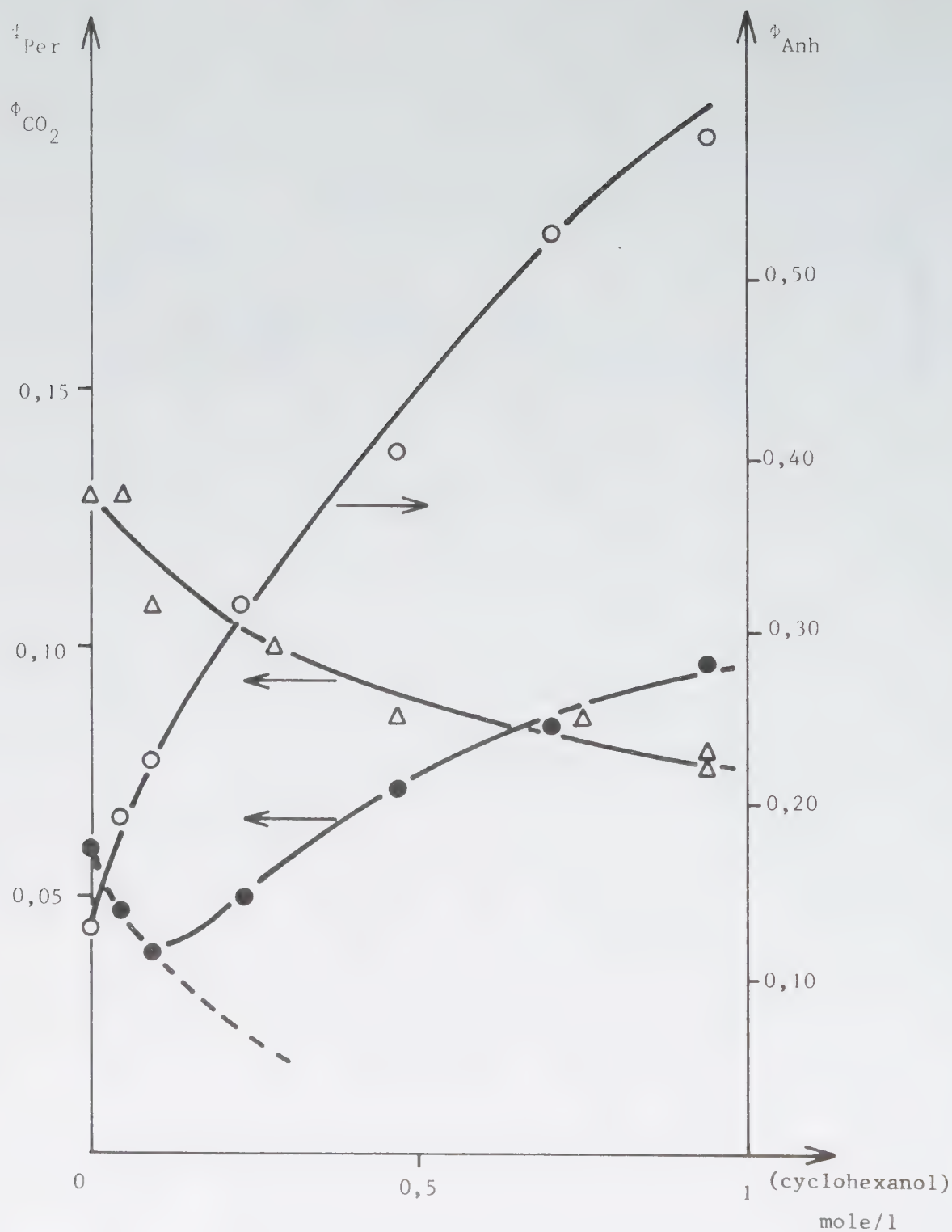


Figure 40 a

Inhibition de la photo-oxydation du biacétyle par le cyclohexanol
 Variations en fonction de la concentration en biacétyle des rendements quantiques

- $\dagger_{\text{Per}}$ (●) de formation de peroxyde de biacétyle
- ϕ_{CO_2} (Δ) de formation d'anhydride carbonique
- ϕ_{Anh} (○) de formation d'anhydride acétique

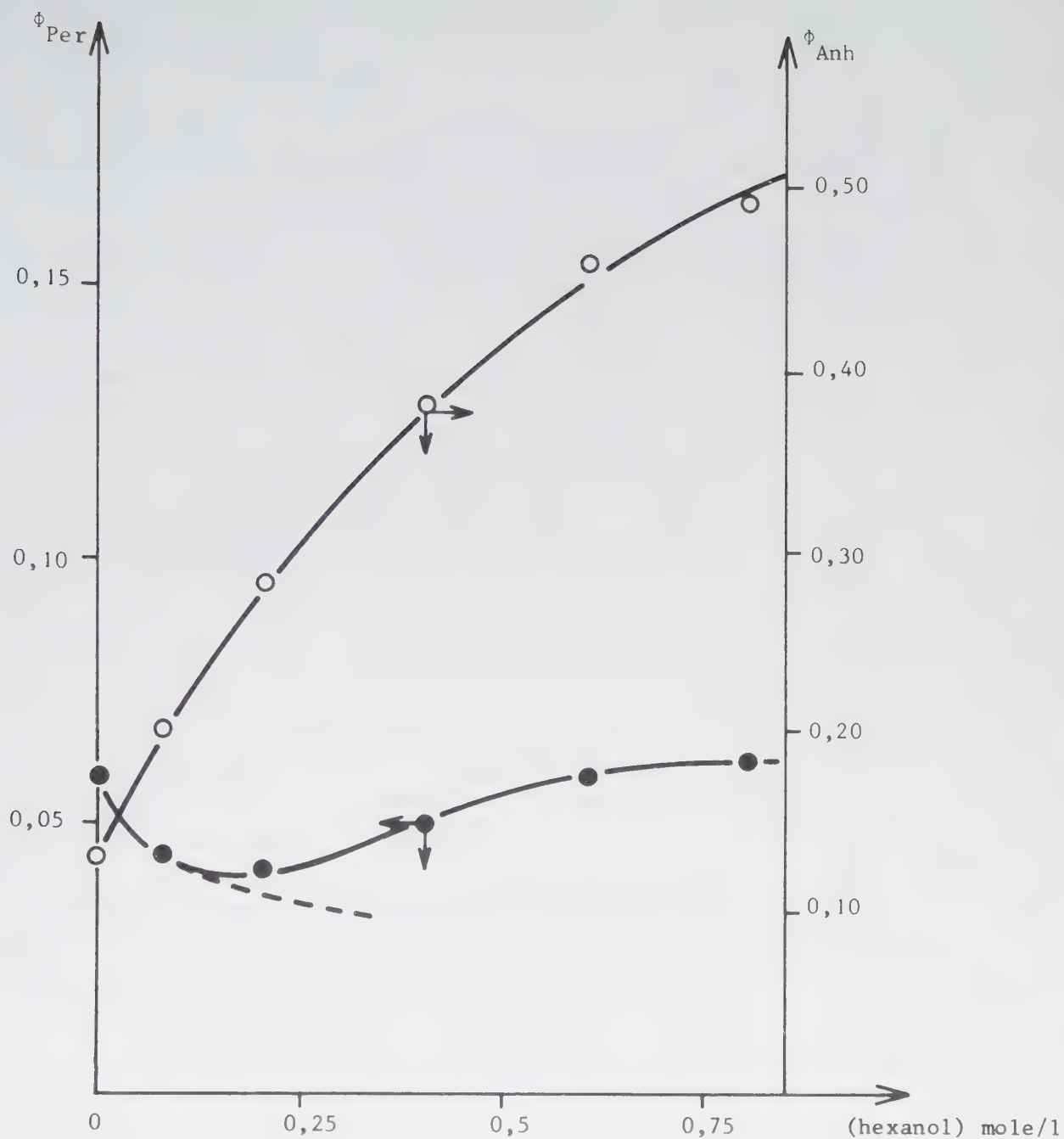


Figure 40 b

Inhibition de la photo-oxydation du biacétyle par le 1-hexanol :
 Variations en fonction de la concentration en biacétyle des rendements quantiques

ϕ_{Per} (●) de formation de peroxyde de biacétyle
 ϕ_{Anh} (○) de formation d'anhydride acétique

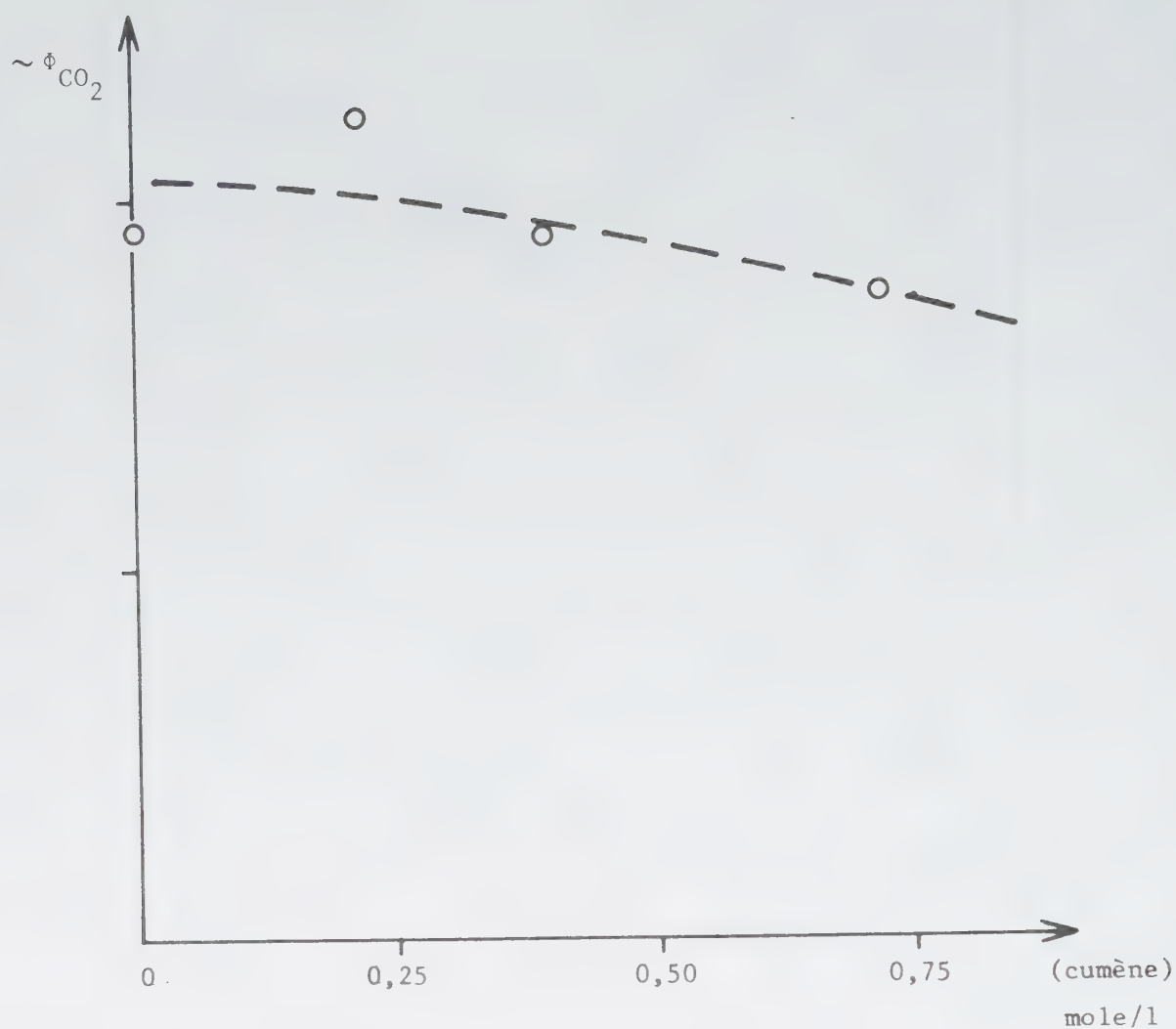


Figure 41

Désactivation de la photo-oxydation du biacétyle par le cumène :
 Variation qualitative du rendement quantique ϕ_{CO_2} de formation
 d'anhydride carbonique en fonction de la concentration en cumène

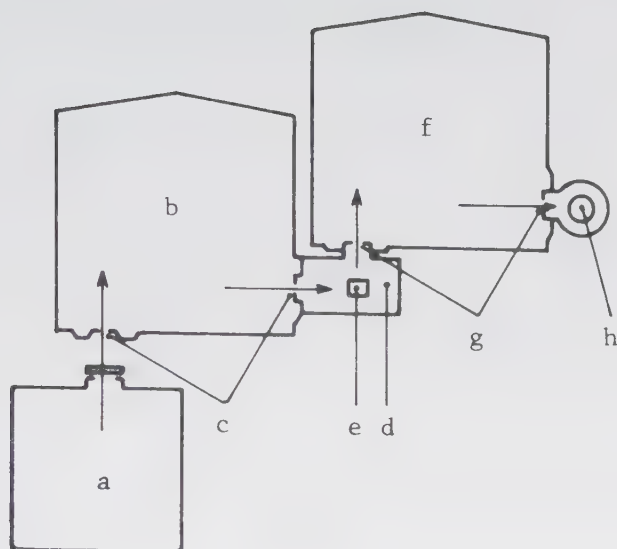


Figure 42

Spectrofluorimètre FARRAND MK I

- a - compartiment de la lampe à xénon
- b - monochromateur d'analyse ME
- c - fentes d'entrée et de sortie de ME
- d - compartiment cellule
- e - cellule
- f - monochromateur d'analyse MA
- g - fentes d'entrée et de sortie de MA
- h - photomultiplicateur

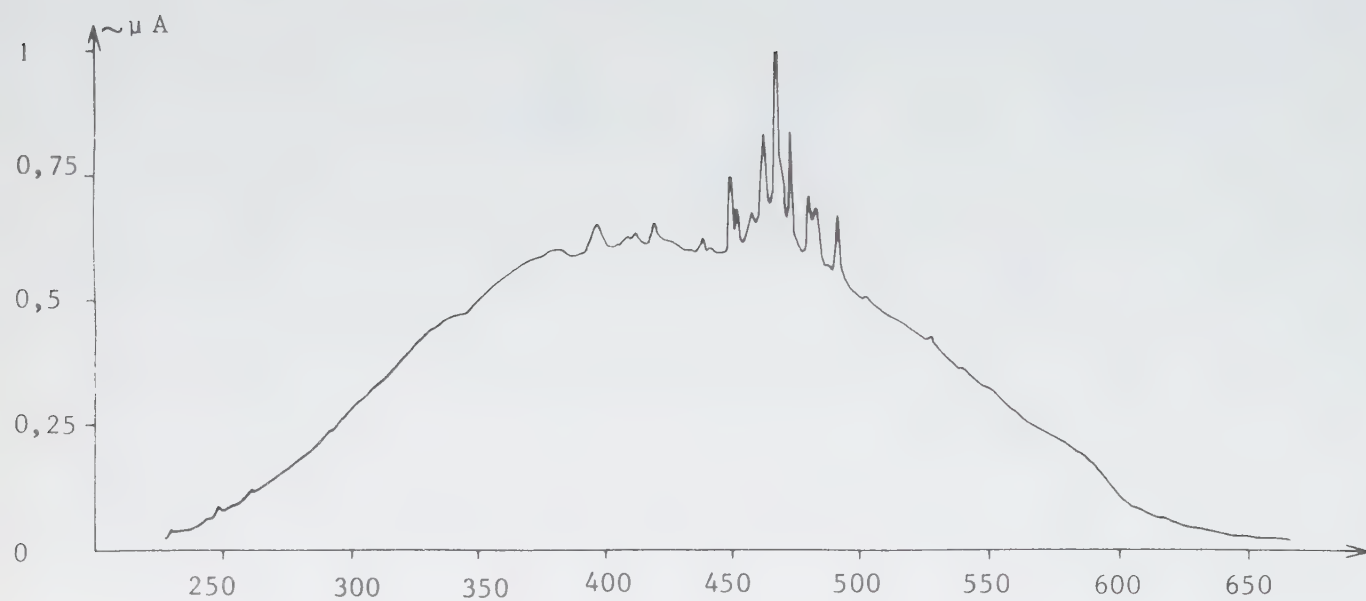


Figure 43

Spectre d'émission de la lampe à xénon
tracé à l'aide du photomultiplicateur

largeur spectrale : 1 nm

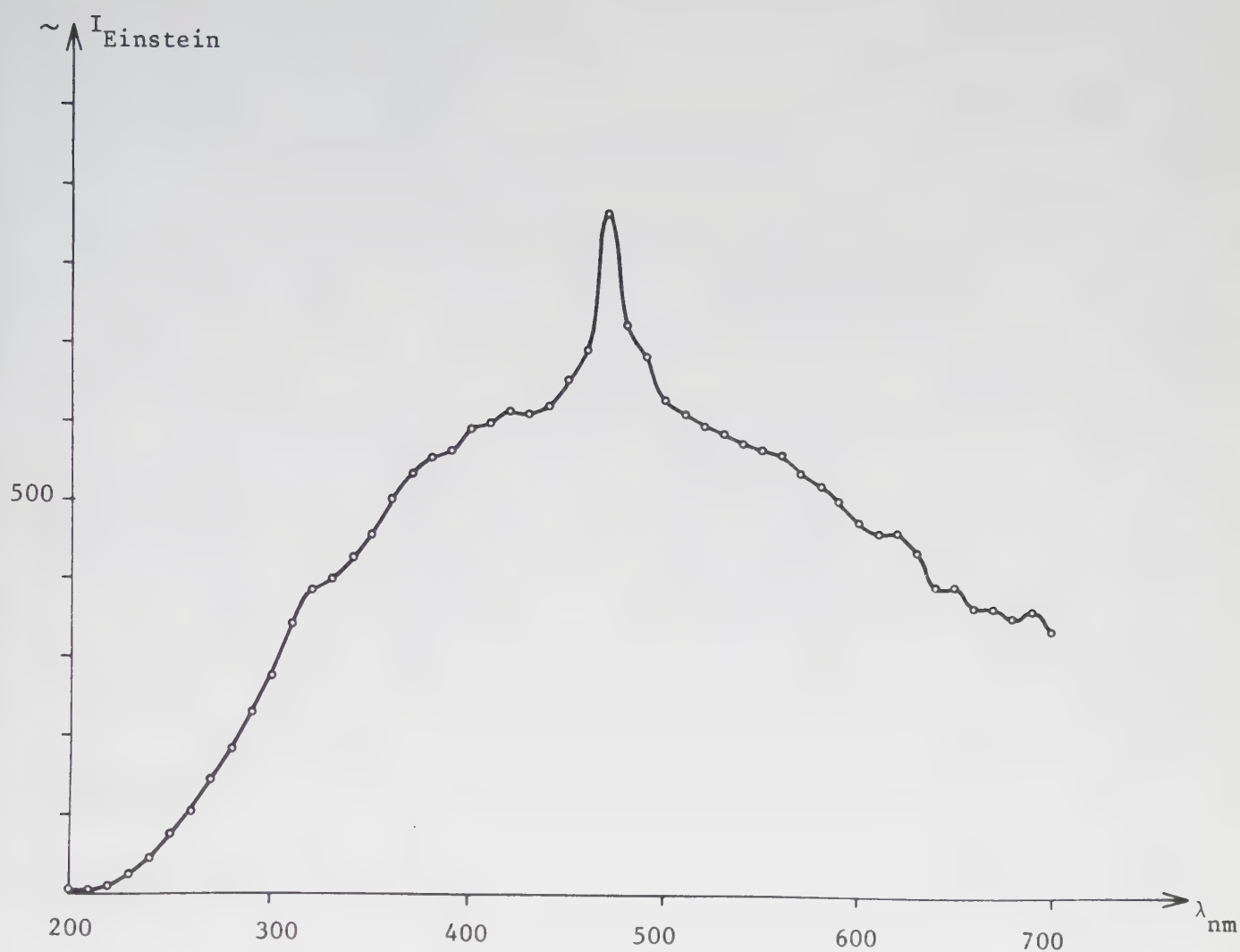


Figure 44

Spectre d'émission de la lampe à xénon
tracé à l'aide de la thermopile

largeur spectrale : 5 nm

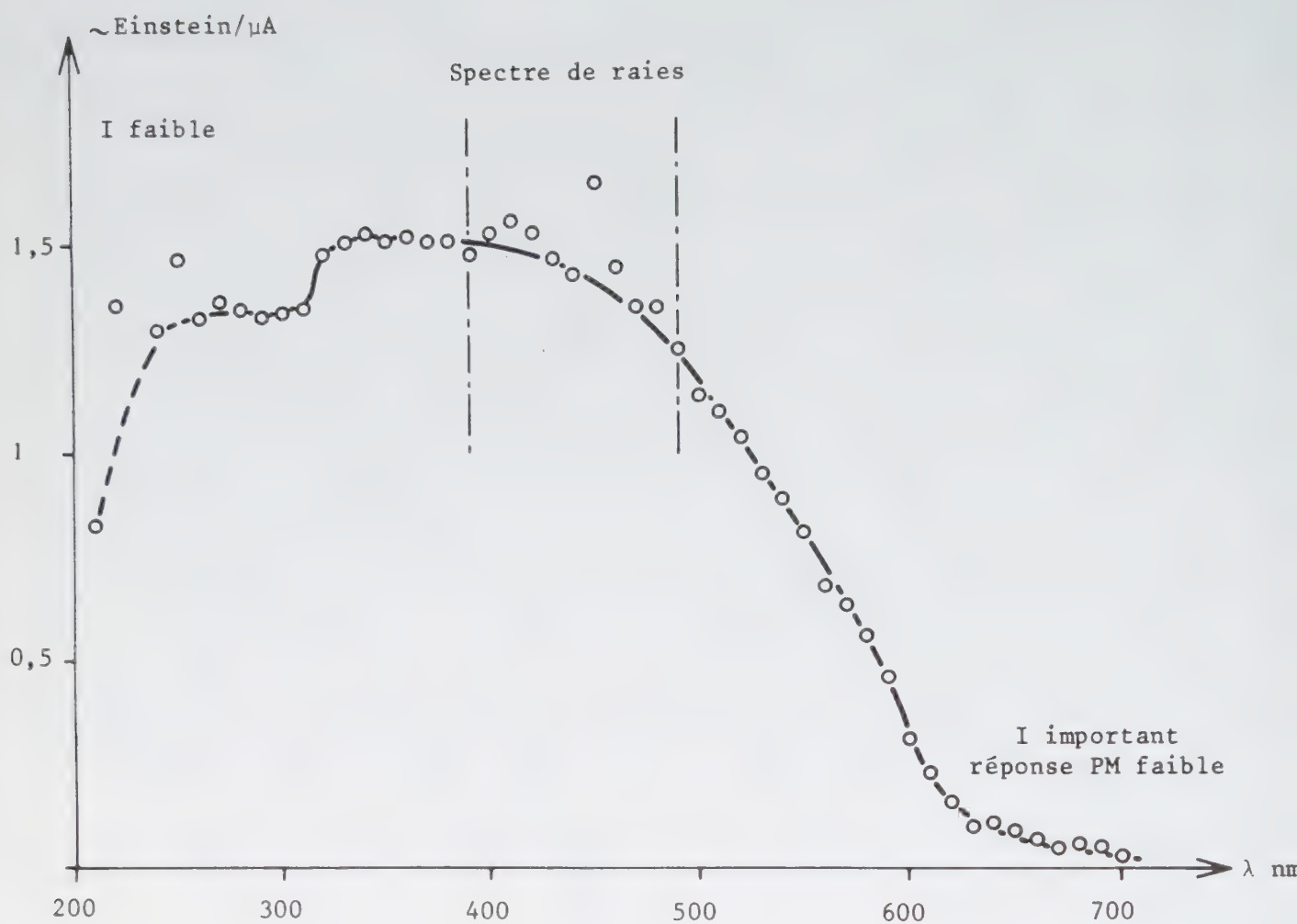


Figure 45

Sensibilité du photomultiplicateur

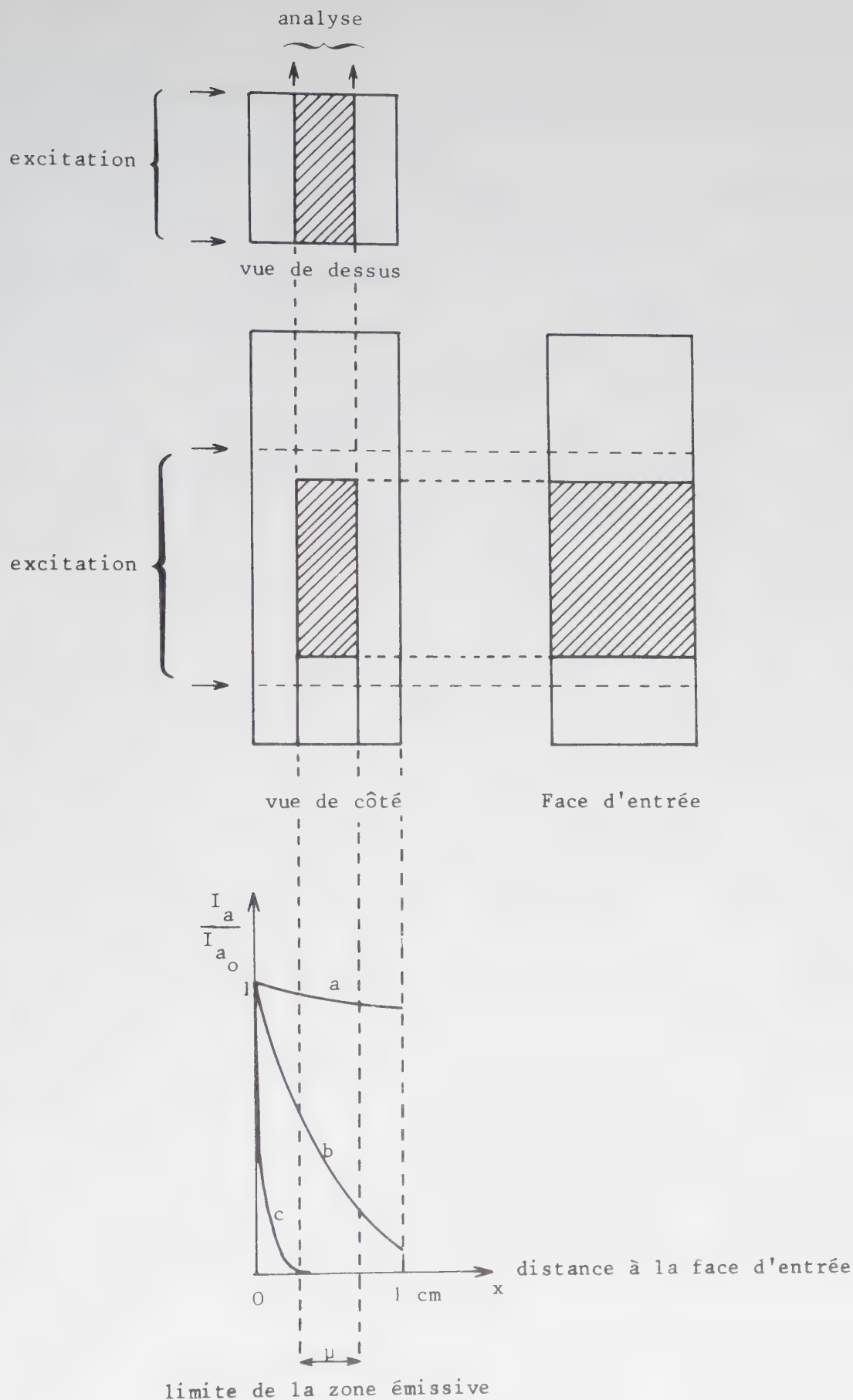


Figure 46

Cellule du spectrofluorimètre
 Zone hachurée : domaine d'excitation

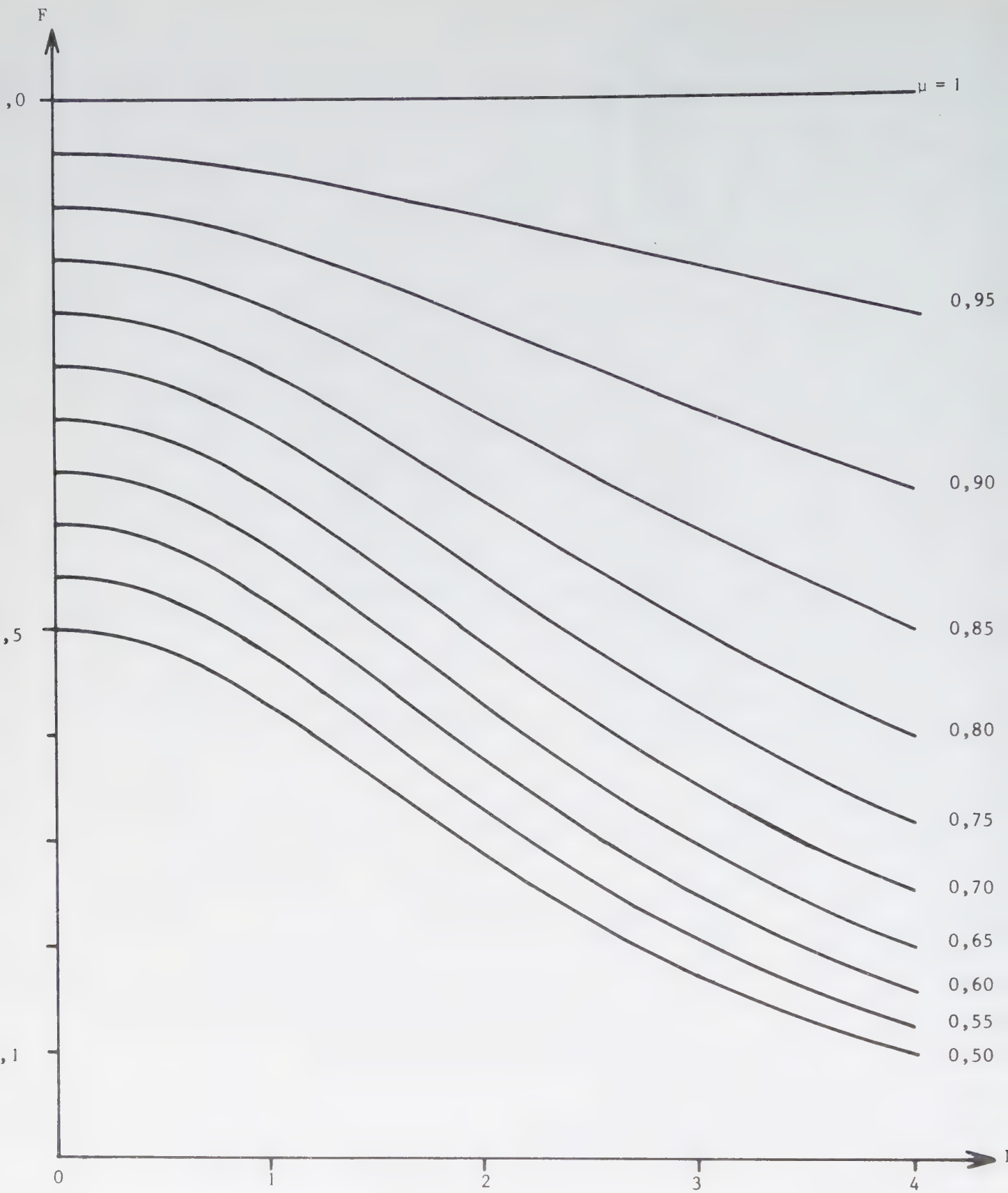


Figure 47

Variation théorique de l'efficacité f de la cellule
avec la densité optique D pour différentes valeurs de μ
(largeur relative de la zone émissive)



Figure 48

(I_E vs D)

Variation de l'intensité de fluorescence mesurée
en fonction de la densité optique D de la solution

- × longueur d'onde d'excitation $\lambda_E = 433 \text{ nm}$
- longueur d'onde d'excitation $\lambda_E = 273 \text{ nm}$

longueur d'onde d'analyse $\lambda_A = 470 \text{ nm}$
largeur spectrale d'analyse : 10 nm

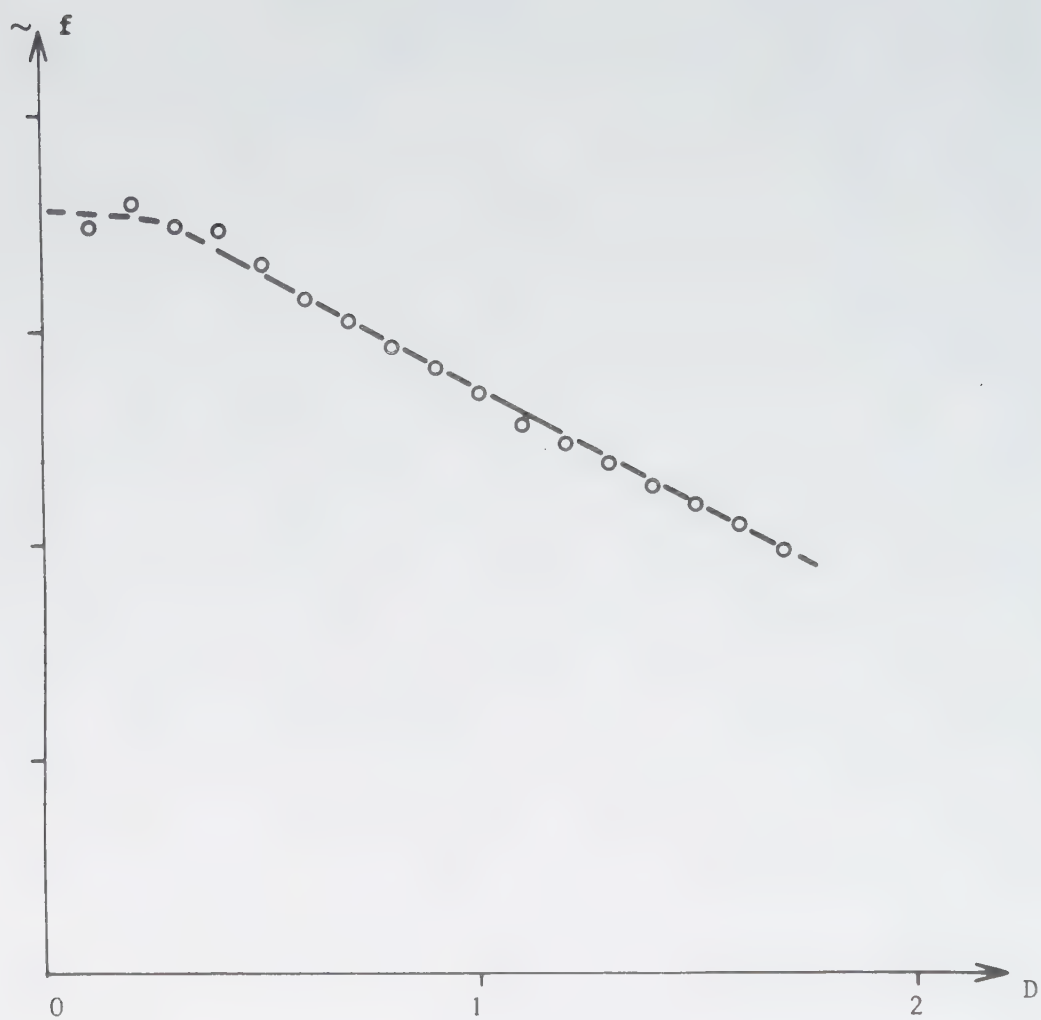


Figure 49

($f(D)$ vs D)

Variation expérimentale de l'efficacité de la cellule E
avec la densité optique D (valeurs relatives)

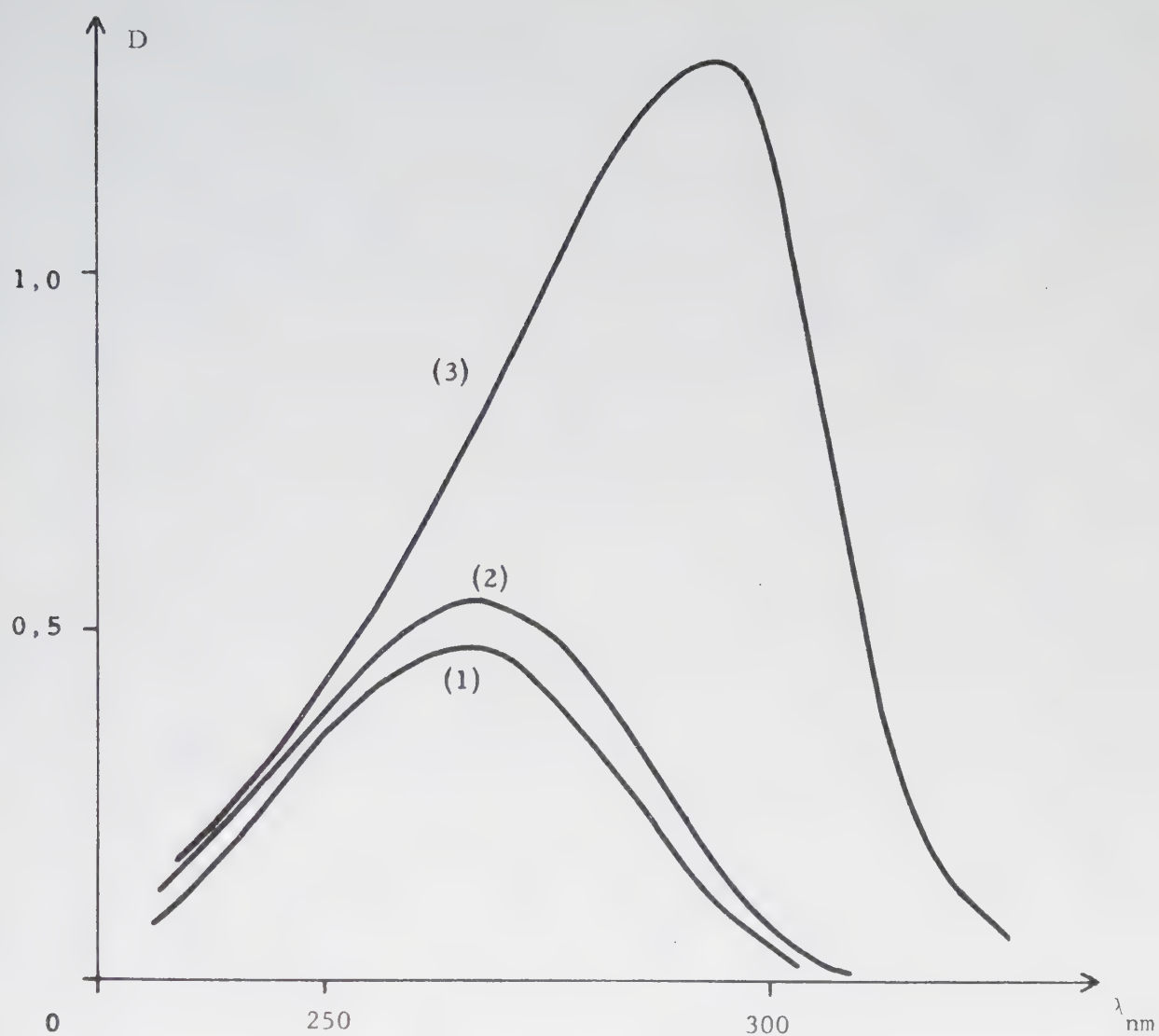


Figure 50

Formation d'acétylacétone dans la photolyse de l'acétone
Mesure spectrophotométrique

- (1) : solution initiale d'acétone $2,8 \cdot 10^{-2}$ mole/l dans l'eau
- (2) : solution (1) après irradiation à 254 nm
- (3) : solution (2) après addition de soude

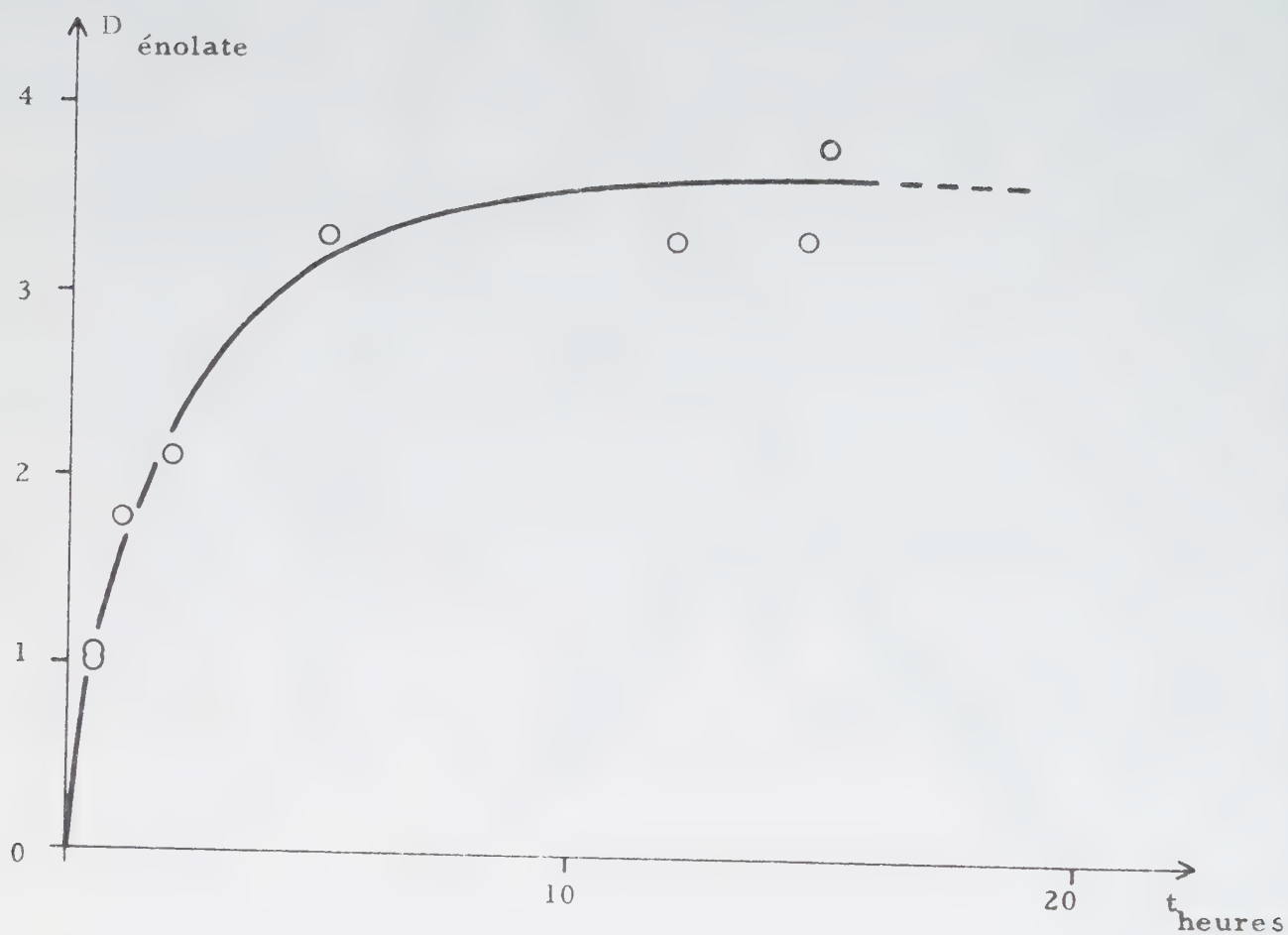


Figure 51

Variation de la densité optique, à 294 nm,
de la bande d'absorption de l'énolate
au cours de l'irradiation

(acétone) = $2,8 \cdot 10^{-2}$ mole/l dans l'eau

I_a $2 \cdot 10^{-6}$ E/l/s

température ambiante

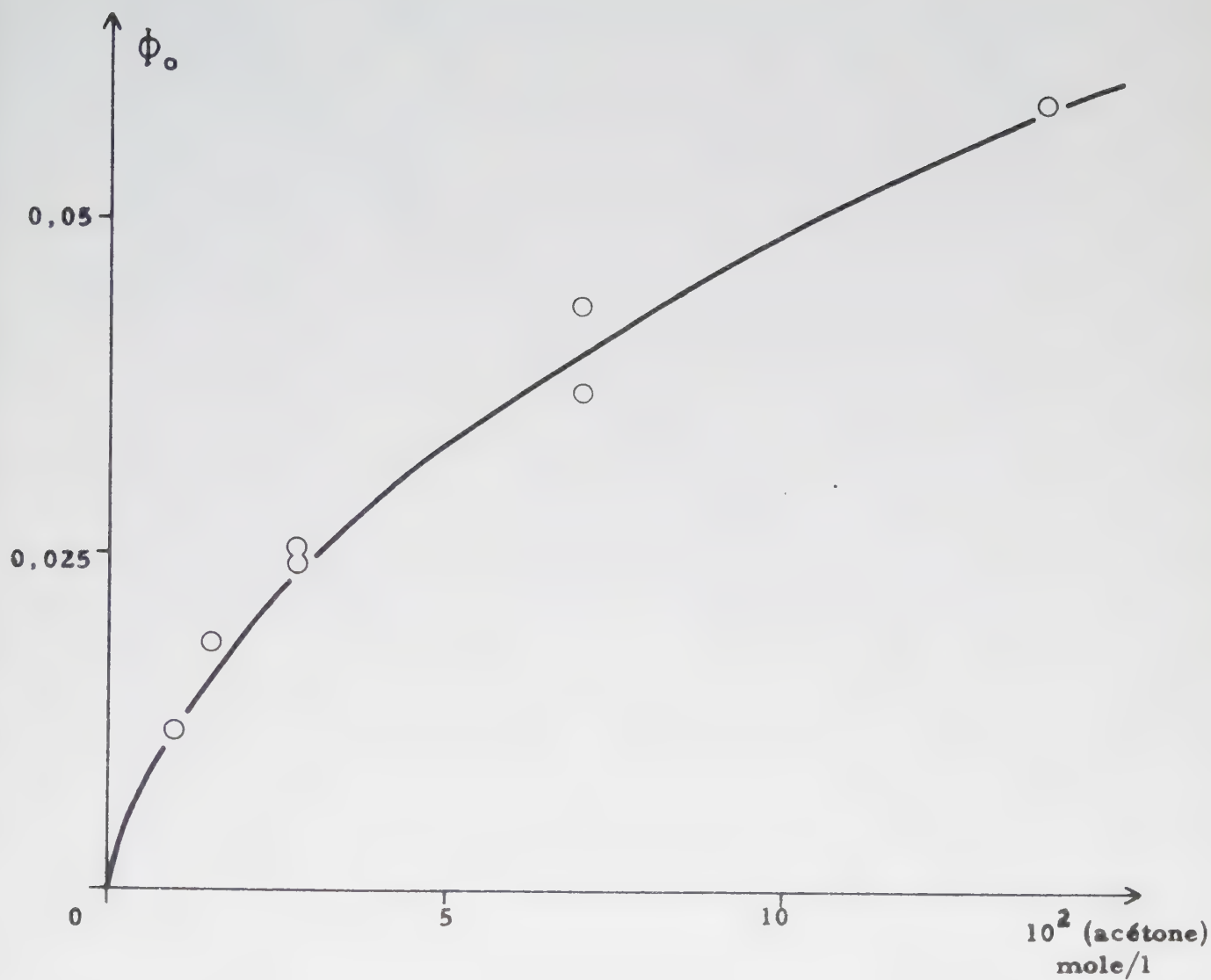


Figure 52

Influence de la concentration en acétone
sur le rendement quantique ϕ_0 de formation d'acétylacétone

$I_a = 2 \cdot 10^{-6}$ E/l/s
température ambiante

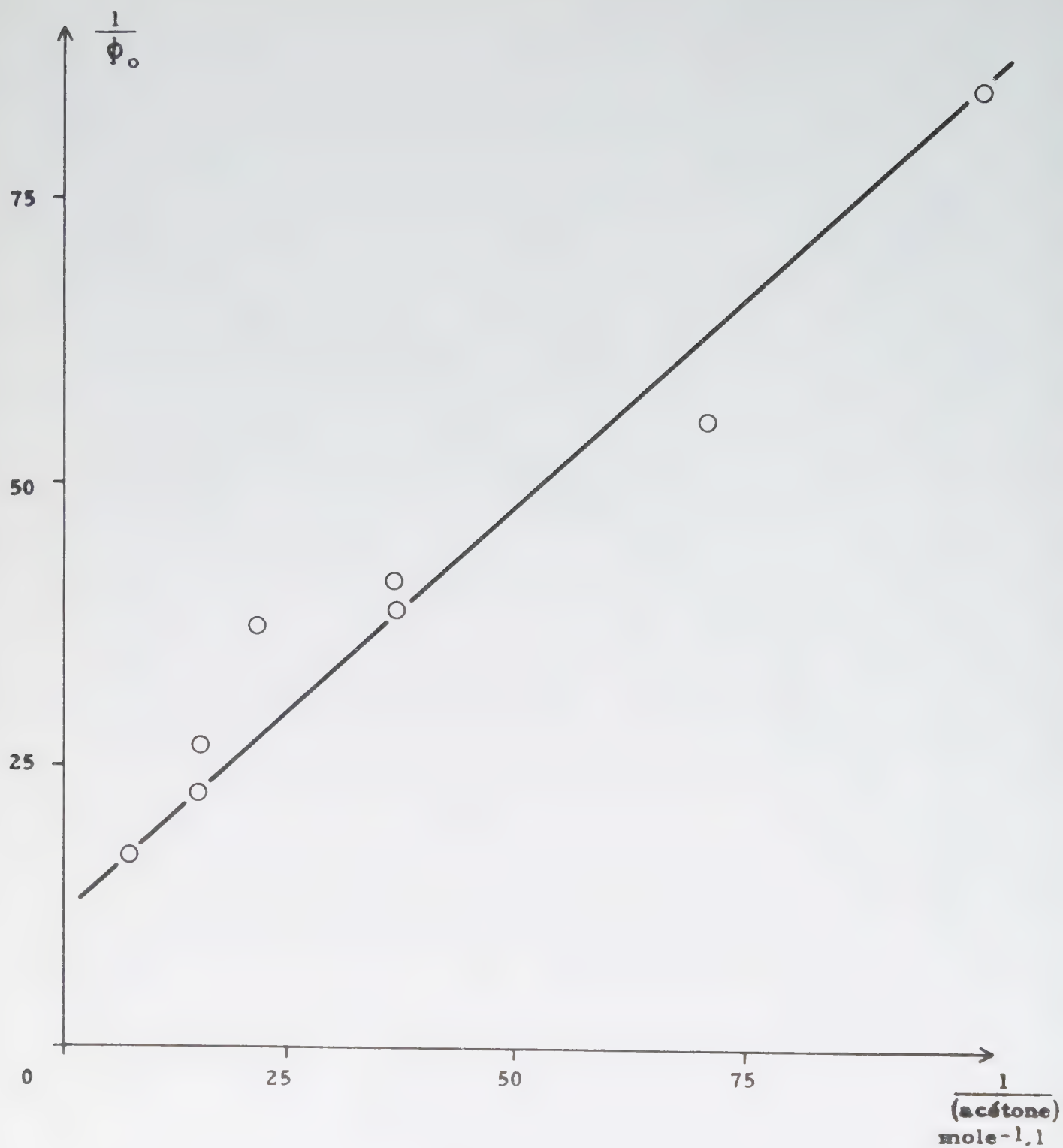


Figure 53

Variation de l'inverse du rendement quantique
de formation d'acétylacétone
en fonction de l'inverse de la concentration en acétone

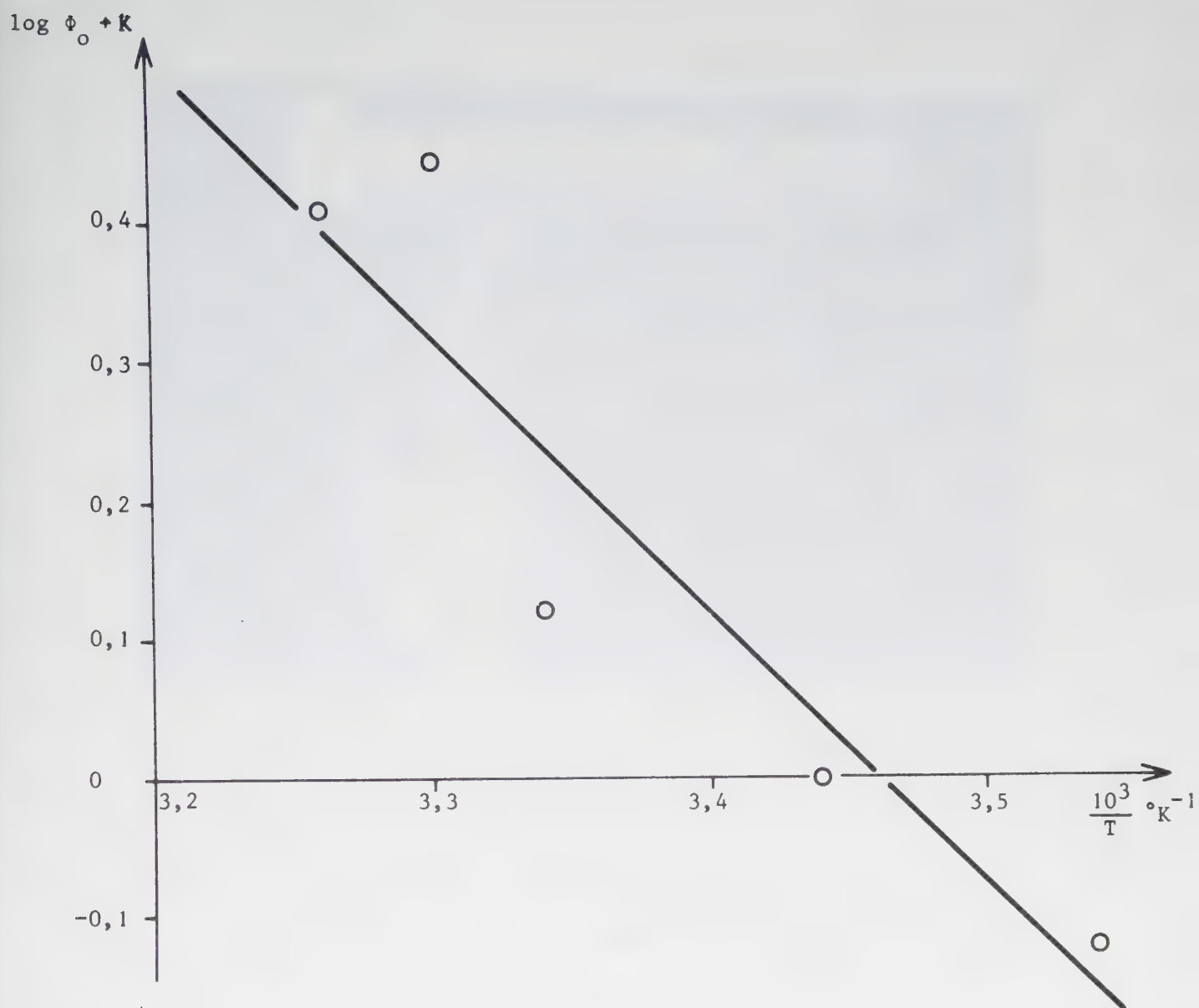


Figure 54

Influence de la température
sur le rendement quantique de formation d'acétylacétone

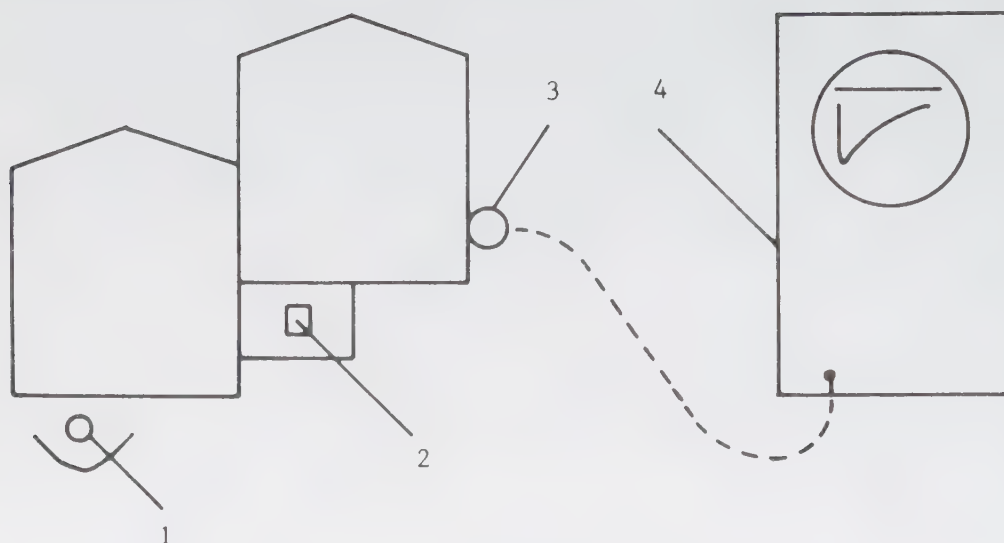


Figure 55

Dispositif de mesure de durée de vie

- 1 - Tube à décharge
- 2 - Cellule
- 3 - Photomultiplicateur
- 4 - Oscilloscope

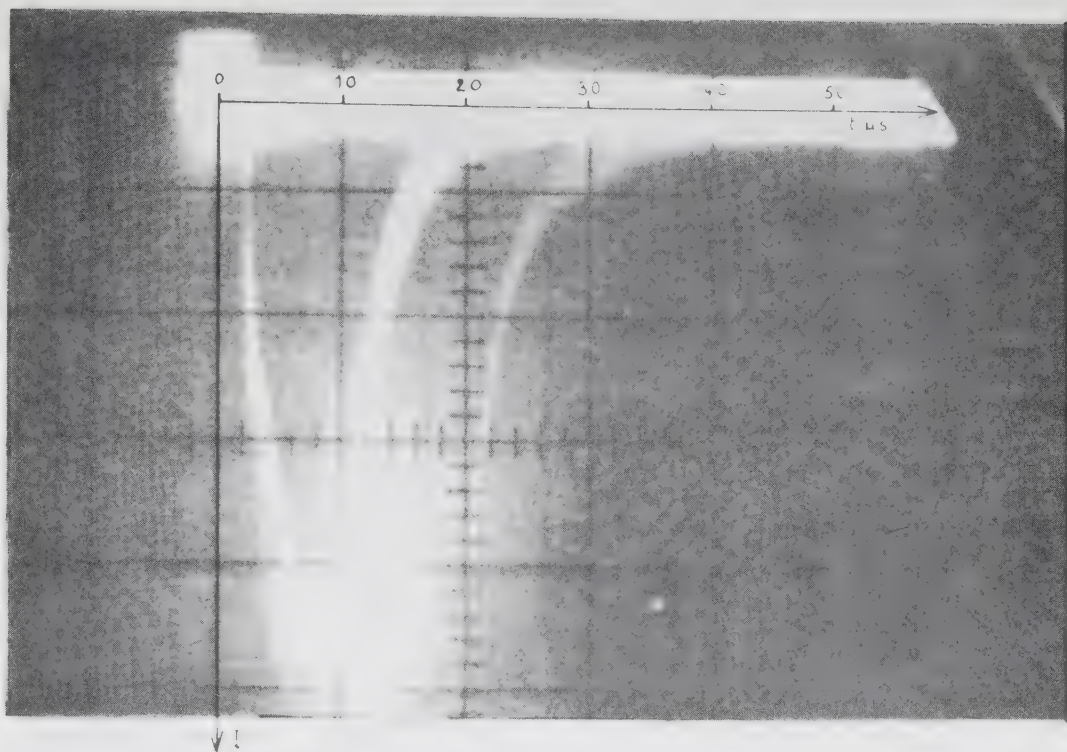


Figure 56

Enregistrement sur oscillographe de l'éclair

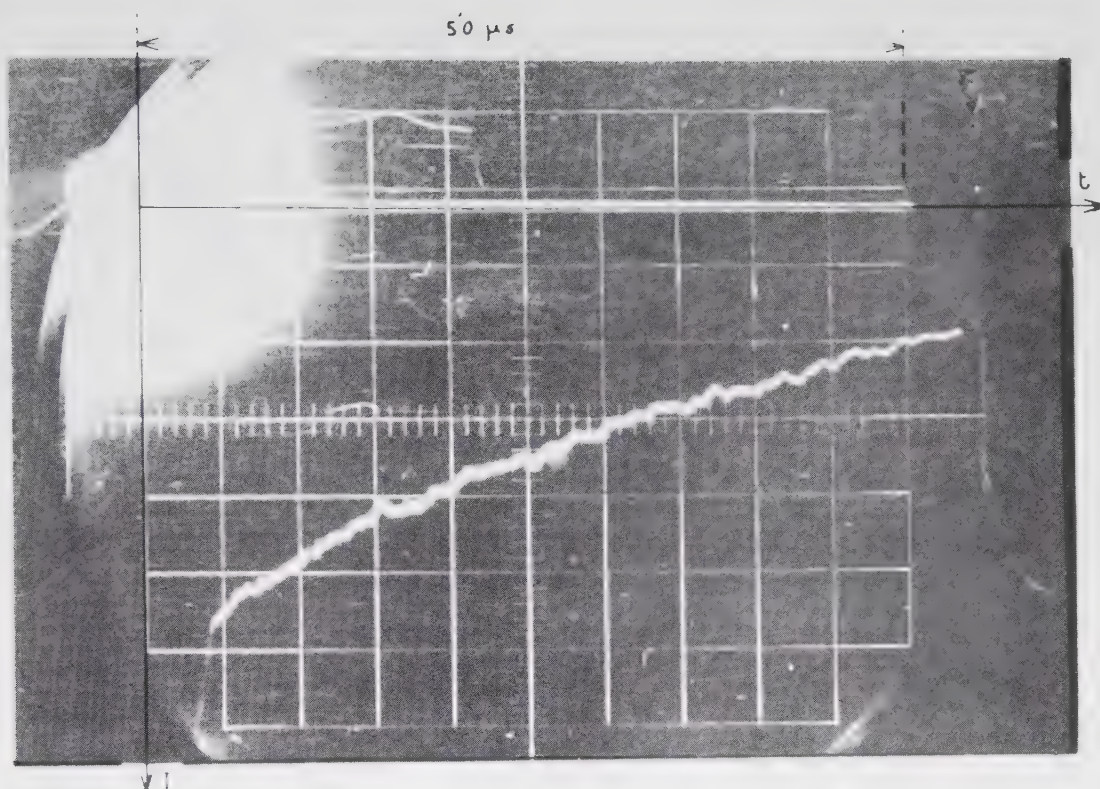


Figure 56 bis

Enregistrement sur oscillographe de l'émission de phosphorescence

$$\lambda_e = 400 \text{ nm}$$

$$\lambda_a = 520 \text{ nm}$$

$$\text{largeurs spectrales } \Delta\lambda \approx 50 \text{ nm}$$

Biacétylène en solution dans le décane ($0,565 \cdot 10^{-2}$ mole/l)

$$\tau \approx 59 \text{ } \mu\text{s}$$

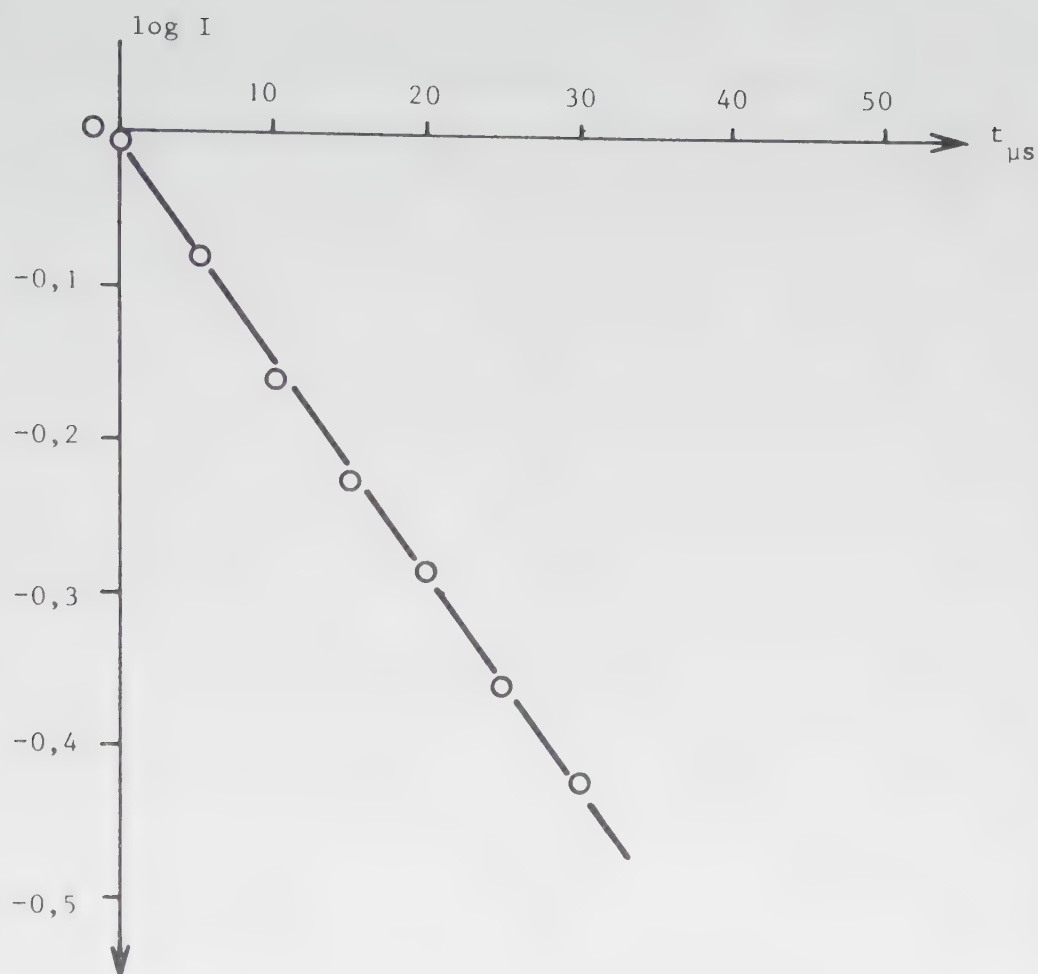


Figure 56 ter

Variation de l'intensité de phosphorescence I
en fonction du temps après l'éclair
(cf. fig. 56 bis)

$$\tau = 59 \text{ } \mu\text{s}$$

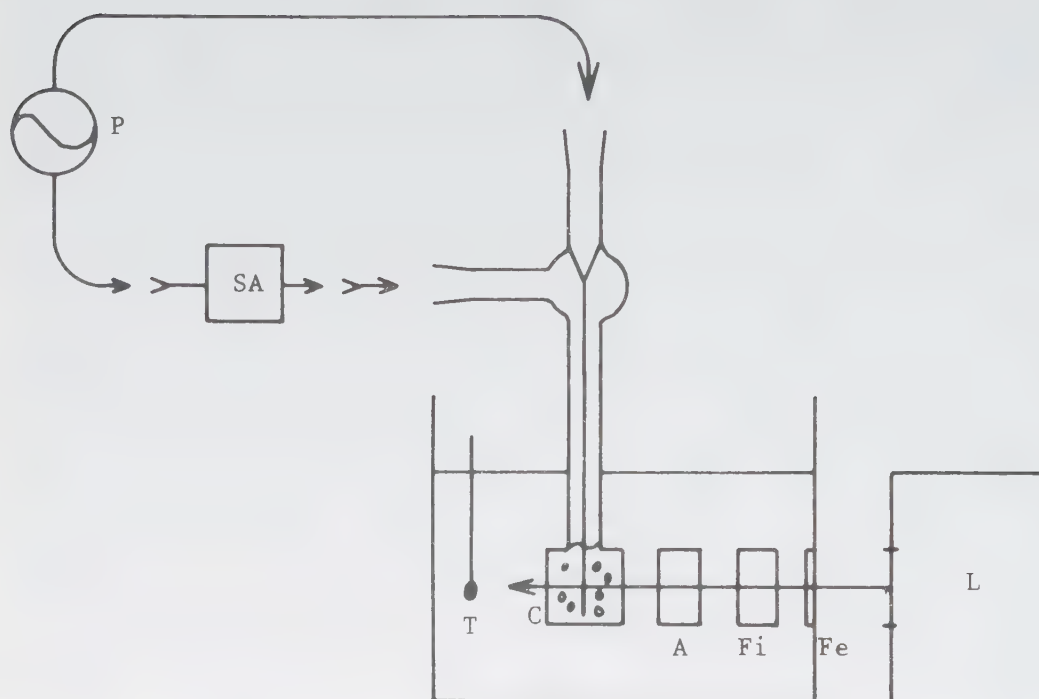


Figure 57

Dispositif de photo-oxydation (schéma de principe)

- L Lampe OSRAM
- Fe Fenêtre d'entrée
- Fi Filtre
- A Atténuateur "M.T.O."
- C Cellule
- T Thermomètre
- SA Systèmes d'analyses
- P Pompe "W.A.B."

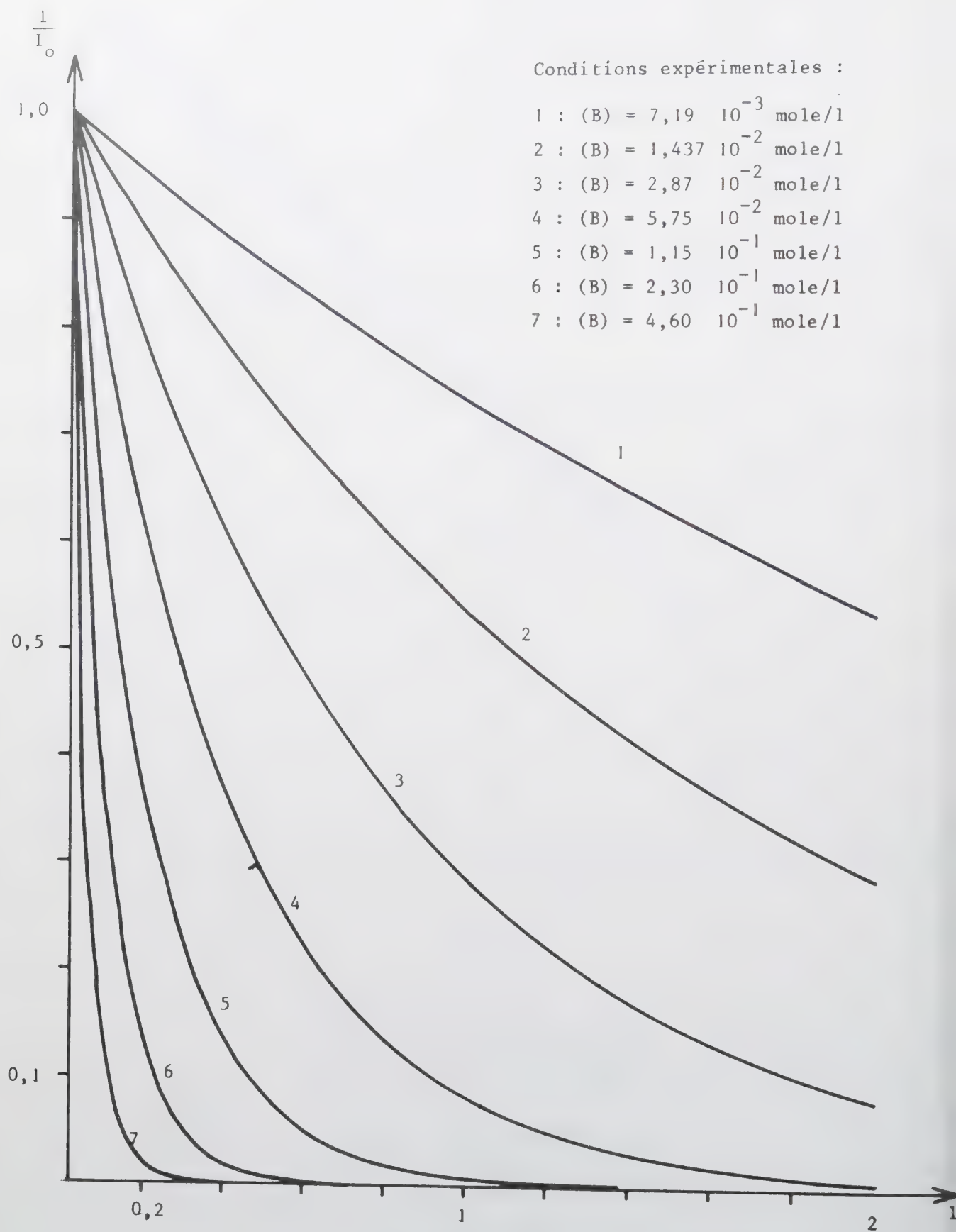


Figure 58

Absorption du biacétyle dans la cellule de photo-oxydation

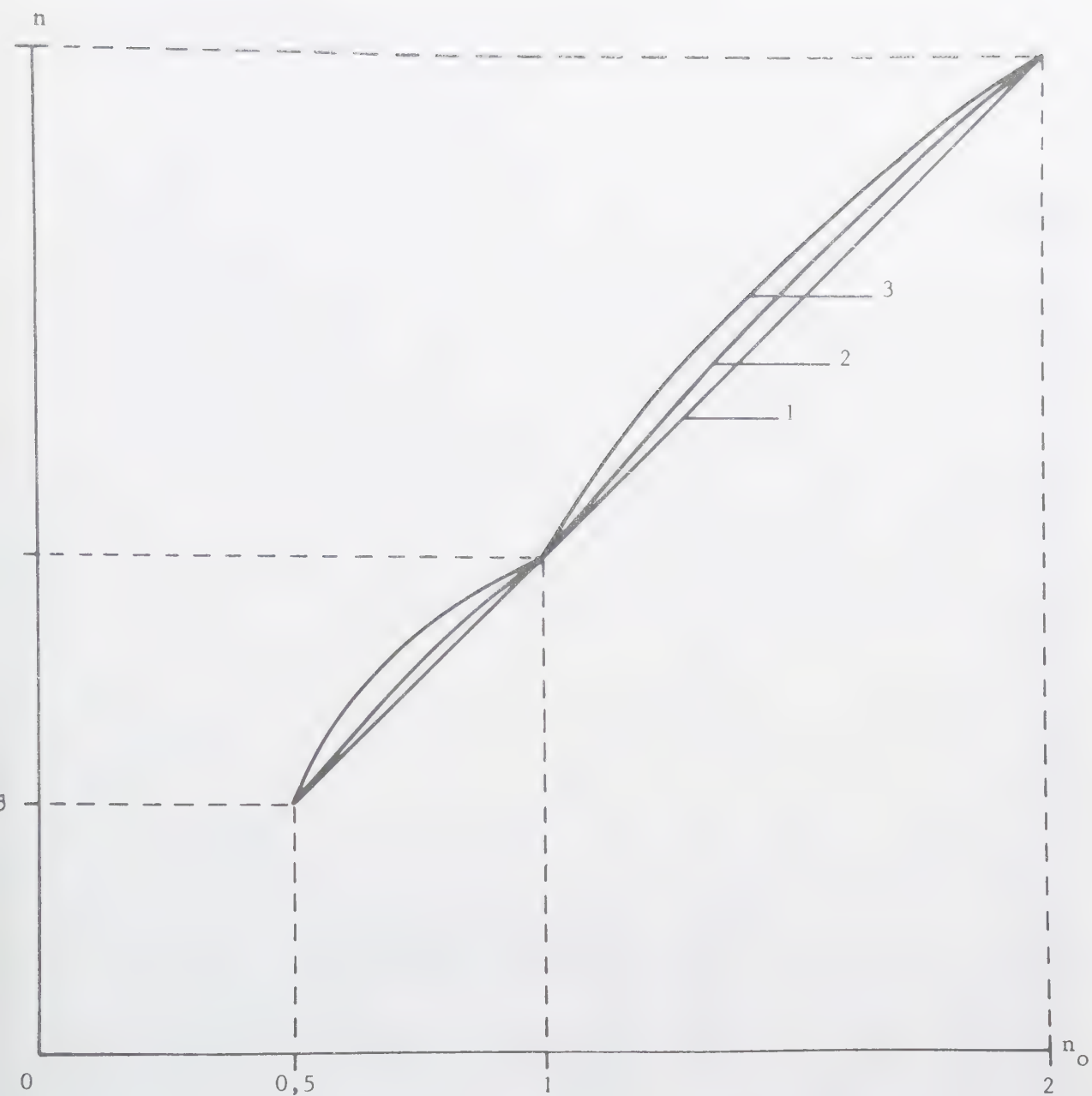


Figure 59

Anisotropie de l'irradiation
 Etude d'un modèle théorique
 Variations de n en fonction de n_0

n ordre expérimental

n_0 ordre à l'entrée de la cellule

- 1) $\Delta = 0$
- 2) $\Delta = 0,69$
- 3) $\Delta = 5$

(Δ : densité optique "népérienne")

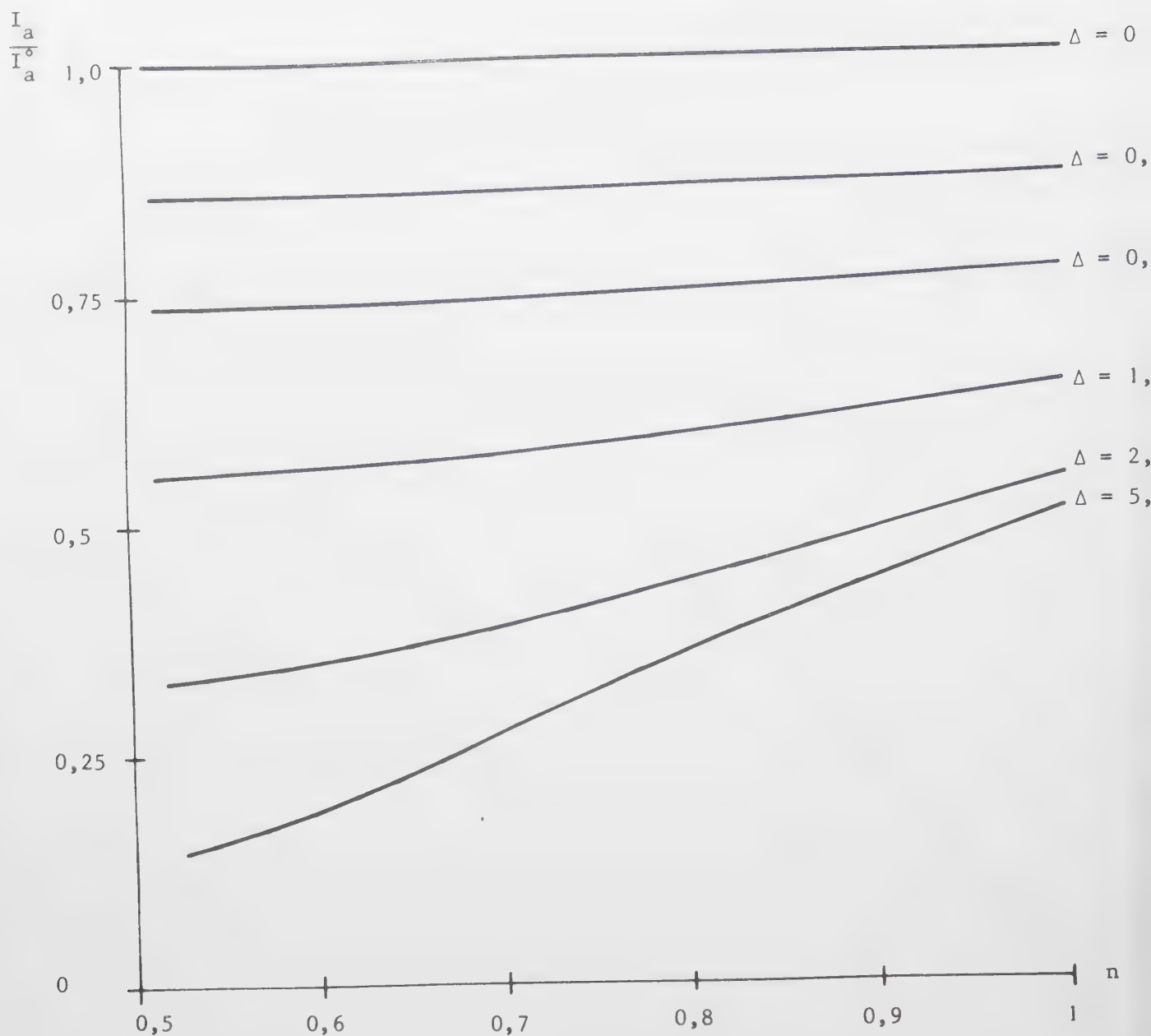


Figure 60

Anisotropie de l'irradiation

Etude d'un cas théorique

Variation de $\frac{I_a}{I_a^0}$ en fonction de n

n : ordre expérimental

I_a^0 : " I_a " à l'entrée de la cellule

I_a : " I_a " correspondant à n

Δ : densité optique "népérienne"

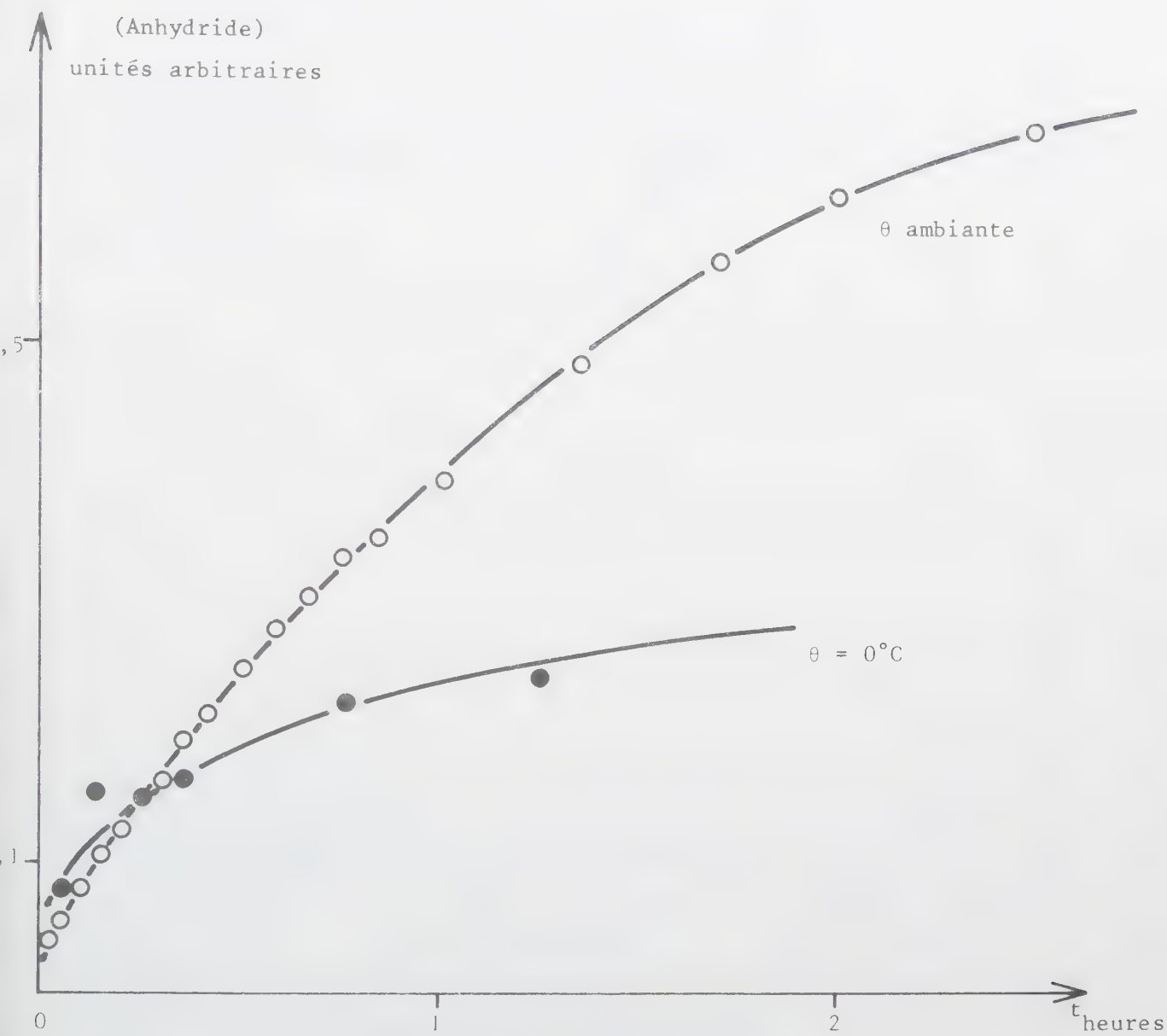


Figure 61

Action de l'acide percrotonique sur le biacétyle

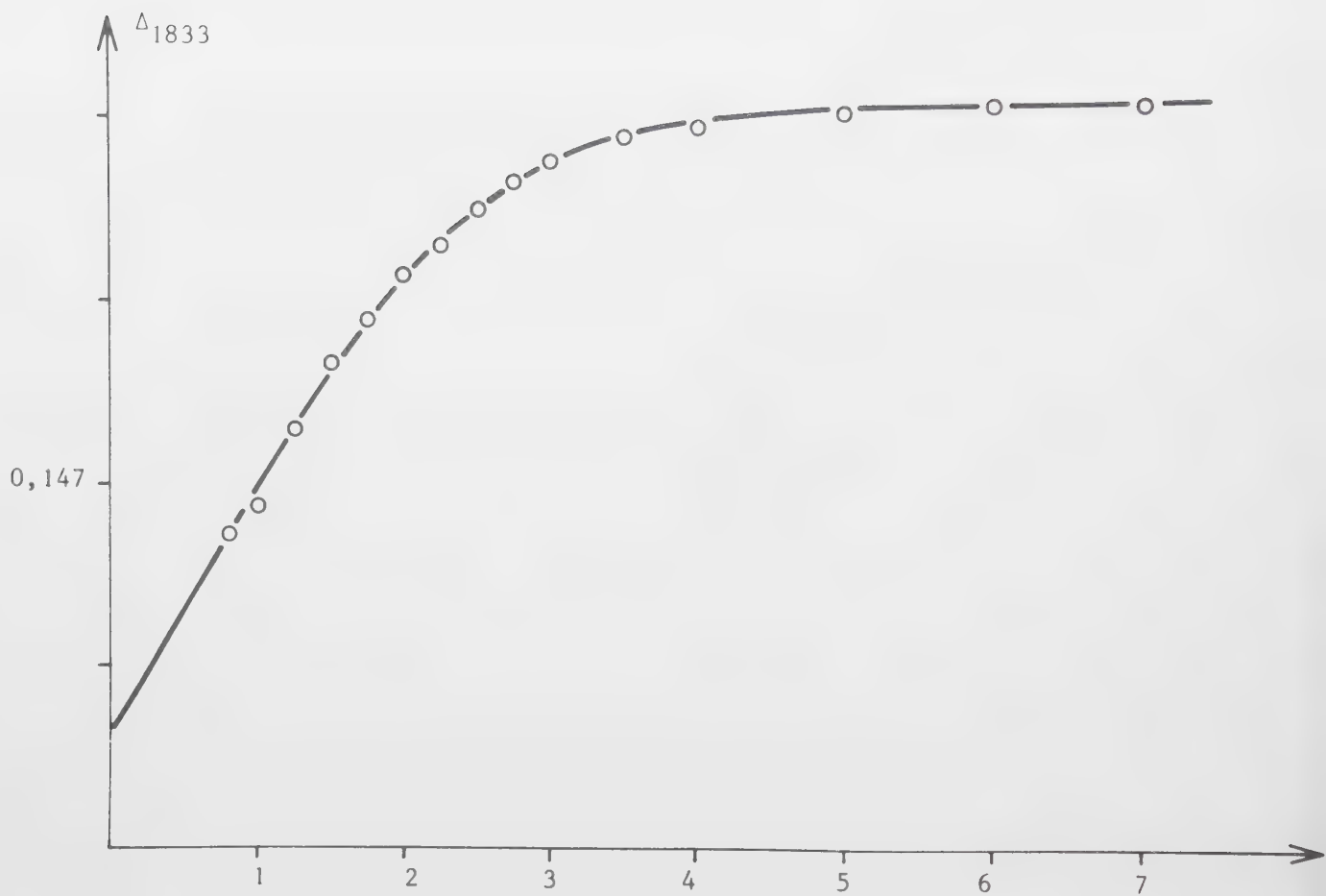


Figure 62

Action de l'acide peracétique sur le biacétyle

solvant : décane

θ : 20°C

DEUXIEME THESE

-:-:-:-

Proposition de l'Université

-:-:-:-

MESURE DE LA DUREE DE VIE DE MOLECULES

ELECTRONIQUEMENT EXCITEES

DEUXIEME THESE

-:-:-:-

Proposition de l'Université

-:-:-:-

MESURE DE LA DUREE DE VIE DE MOLECULES

ELECTRONIQUEMENT EXCITEES

NOM DE L'ETUDIANT : Michel BOUCHY

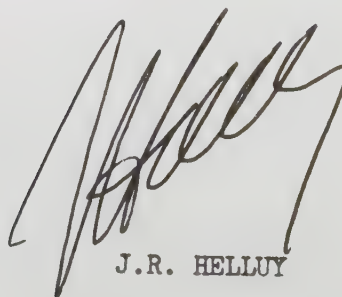
NATURE DE LA THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 3 Septembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the bottom.

J.R. HELLUY

